



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Technologia wytwarzania i właściwości multiferroikowej ceramiki typu PFN

Author: Dariusz Bochenek

Citation style: Bochenek Dariusz. (2012). Technologia wytwarzania i właściwości multiferroikowej ceramiki typu PFN. Katowice : Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Uznanie autorstwa - Użycie niekomercyjne - Bez utworów zależnych Polska - Licencja ta zezwala na rozpowszechnianie, przedstawianie i wykonywanie utworu jedynie w celach niekomercyjnych oraz pod warunkiem zachowania go w oryginalnej postaci (nie tworzenia utworów zależnych).



UNIwersytet ŚLĄSKI
W KATOWICACH



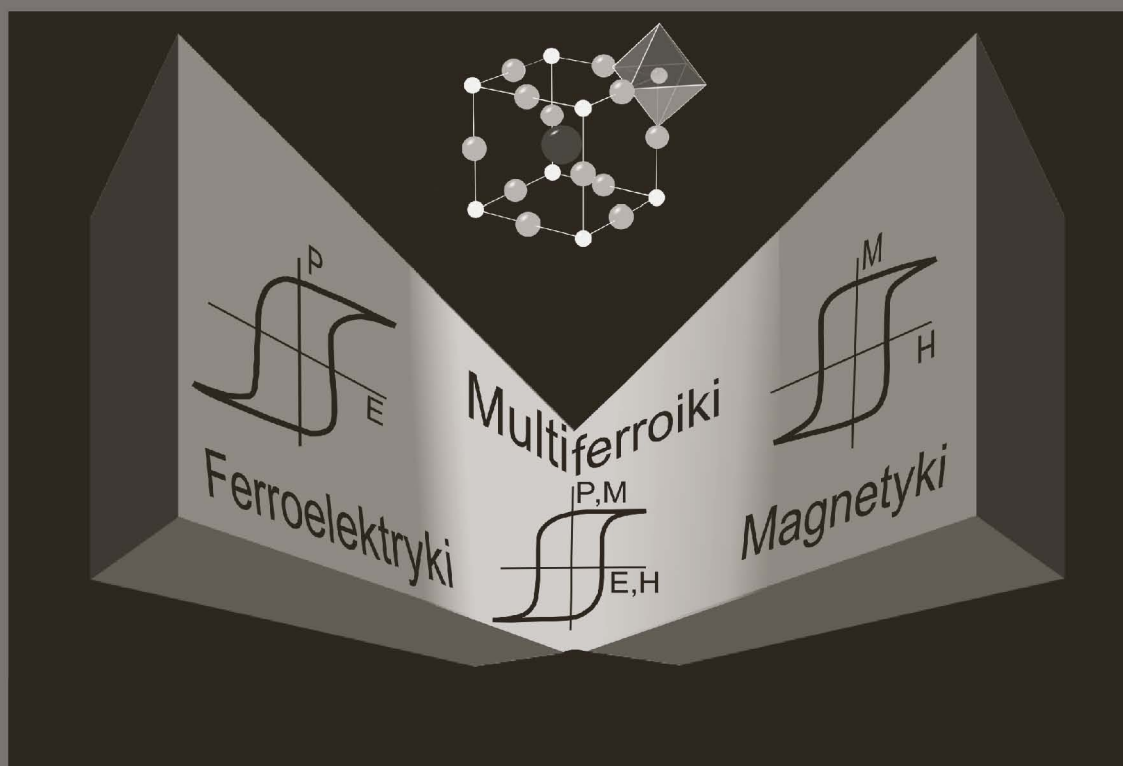
Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego

Dariusz Bochenek

Technologia wytwarzania i właściwości multiferroikowej ceramiki typu PFN



**Technologia wytwarzania
i właściwości
multiferroikowej ceramiki typu PFN**



NR 2926

Dariusz Bochenek

**Technologia wytwarzania
i właściwości
multiferroikowej ceramiki typu PFN**

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2012

Redaktor serii: Technika
Jan Ilczuk

Recenzent
Jan Suchanicz

Publikacja będzie dostępna — po wyczerpaniu nakładu — w wersji internetowej:

Śląska Biblioteka Cyfrowa
www.sbc.org.pl

Spis treści

Wykaz ważniejszych oznaczeń	7
1. Wstęp	9
2. Modyfikacja składu PFN	17
2.1. Wprowadzenie	17
2.2. Zmiana stosunku Fe/Nb w składzie ceramiki $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$	17
2.3. Domieszkowanie ceramiki PFN12	18
2.4. Zamiana ołowiu barem w $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$	20
2.5. Roztwory stałe BF-PFN	20
2.6. Podsumowanie	21
3. Optimalizacja warunków syntezy PFN i BFN	23
3.1. Wprowadzenie	23
3.2. Synteza w wyniku reakcji w fazie stałej aktywowanej termicznie	24
3.2.1. Synteza PFN w wyniku spiekania mieszaniny sproszkowanych prostych tlenków (metoda Ia)	24
3.2.2. Synteza PFN12 w wyniku spiekania mieszaniny sproszkowanych złożonych tlenków (metoda Ib)	26
3.2.3. Synteza BF-PFN oraz BFN12	28
3.3. Synteza PFN12 w fazie ciekłej (metoda II)	29
3.4. Synteza mechaniczna PFN12 w fazie stałej (metoda III)	31
3.5. Podsumowanie	36
4. Optimalizacja warunków zagęszczania proszków PFN i BFN	39
4.1. Wprowadzenie	39
4.2. Spiekanie swobodne	40
4.3. Jednoosiowe prasowanie na gorąco	40
4.4. Podsumowanie	41

5.	Wpływ warunków wytwarzania i modyfikacji składu chemicznego na właściwości ceramiki typu PFN	43
5.1.	Wprowadzenie	43
5.2.	Skład chemiczny ceramiki PFN i BFN	44
5.3.	Gęstość względna	47
5.4.	Struktura krystaliczna ceramiki typu PFN	48
5.5.	Mikrostruktura ceramiki typu PFN	53
5.6.	Podsumowanie	68
6.	Właściwości ferroelektryczne ceramiki typu PFN	71
6.1.	Wprowadzenie	71
6.2.	Procesy przepolaryzowania	72
6.3.	Przenikalność elektryczna i tangens kąta strat dielektrycznych	76
6.4.	Ferroelektryczna przemiana fazowa	89
6.5.	Przewodnictwo elektryczne	92
6.6.	Właściwości piezoelektryczne	102
6.7.	Właściwości elektromechaniczne	104
6.8.	Podsumowanie	106
7.	Właściwości magnetyczne ceramiki typu PFN	109
7.1.	Wprowadzenie	109
7.2.	Klasyczne pomiary magnetyczne	110
7.3.	Spektroskopia Mössbauera	113
7.4.	Efekt magnetoelektryczny	116
7.5.	Podsumowanie	119
8.	Sprężyste właściwości ceramiki typu PFN	121
8.1.	Wprowadzenie	121
8.2.	Tarcie wewnętrzne i moduł Younga	122
8.3.	Korelacja właściwości dielektrycznych i sprężystych w otoczeniu temperatury Néela dla BF-PFN	126
8.4.	Podsumowanie	127
9.	Możliwości aplikacyjne ceramiki typu PFN	129
10.	Podsumowanie	131
	Literatura	137
	Summary	143
	Резюме	145

Wykaz ważniejszych oznaczeń

AFM	— stan antyferromagnetyczny
AFE	— stan antyferroelektryczny
FE	— stan ferroelektryczny
FIM	— stan ferrimagnetyczny
FIE	— stan ferrielektryczny
AFES	— stan antyferroelastyczny
PM	— stan paramagnetyczny
PE	— stan paraelektryczny
PES	— stan paraelastyczny
W-FM	— stan słabego ferromagnetyzmu
C	— struktura regularna
Re	— struktura romboedryczna
T	— struktura tetragonalna
MO	— obszar morfotropowy
T	— temperatura
T_r	— temperatura pokojowa
T_{CE}	— temperatura Curie dla ferroelektryków (antyferroelektryków, ferrielektryków)
T_{CM}	— temperatura Curie dla ferromagnetyków i ferrimagnetyków
T_N	— temperatura Neele'a dla antyferromagnetyków
T_m	— temperatura, w której ε ma największą wartość maksymalną ($\varepsilon = \varepsilon_m$)
P_i	— polaryzacja
P_s	— polaryzacja spontaniczna
P_R	— polaryzacja pozostała (szczątkowa, remanentna)
M	— magnetyzacja indukowana
M_s	— magnetyzacja spontaniczna (magnetyzacja)
M_R	— magnetyzacja pozostała (szczątkowa, remanentna)
η_j	— tensor odkształceń
η_s	— deformacja spontaniczna (samodeformacja)
E, E_i	— natężenie pola elektrycznego
H	— pole magnetyczne

σ	— napężenie mechaniczne
σ_{jk}	— tensor naprężeń mechanicznych
d_{ij}	— tensor modułów piezoelektrycznych
γ_p^σ	— współczynnik piroelektryczny
ε	— przenikalność elektryczna
ε_m	— maksymalna przenikalność elektryczna
ε_r	— przenikalność elektryczna w temperaturze pokojowej
α_j	— polaryzowalność jonowa
χ	— podatność magnetoelektryczna
a, b, c	— parametry komórki elementarnej
V_{Pb}	— wakanse ołowiowe
V_{O}	— wakanse tlenowe
T_{synt}, T_s	— temperatura syntezy, spiekania
t_{synt}, t_s	— czas syntezy, spiekania
p_s	— ciśnienie podczas spiekania
ρ_{rentg}	— gęstość rentgenowska
F_{perow}	— procentowa zawartość fazy perowskitowej
E_{Act}	— energia aktywacji
$\text{tg}\delta$	— tangens kąta strat dielektrycznych
α	— parametr stopnia rozmycia przemiany fazowej
H_s	— współczynnik odkształcenia
E_C	— pole koercji
H_{half}	— histereza odkształcenia dla połowy wartości maksymalnego pola elektrycznego
S_{max}	— odkształcenie dla maksymalnego pola elektrycznego
Q^{-1}	— straty mechaniczne (tarcie wewnętrzne)
ρ_{DC}	— rezystywność stałoprądowa
σ_{DC}	— konduktywność stałoprądowa
ρ_{eks}	— gęstość eksperymentalna
k_B	— stała Boltzmana
R_j	— promień jonowy
E_g	— szerokości pasma wzbronionego
TG	— analiza termograwimetryczna
DTA	— różnicowa analiza termiczna
k_p, k_{31}	— współczynniki sprzężenia elektromechanicznego
d_{31}, g_{31}	— moduły piezoelektryczne
V_R	— prędkości propagacji fali akustycznej
S_{11}^E	— podatność sprężysta przy stałym polu
Y	— moduł Younga
A	— procentowy udział faz w badaniach mössbauerowskich
IS	— przesunięcie izomeryczne
QS	— rozszczepienie kwadrupolowe
B_{hf}	— nadsubtelne pole magnetyczne
Γ	— szerokość linii absorpcyjnej

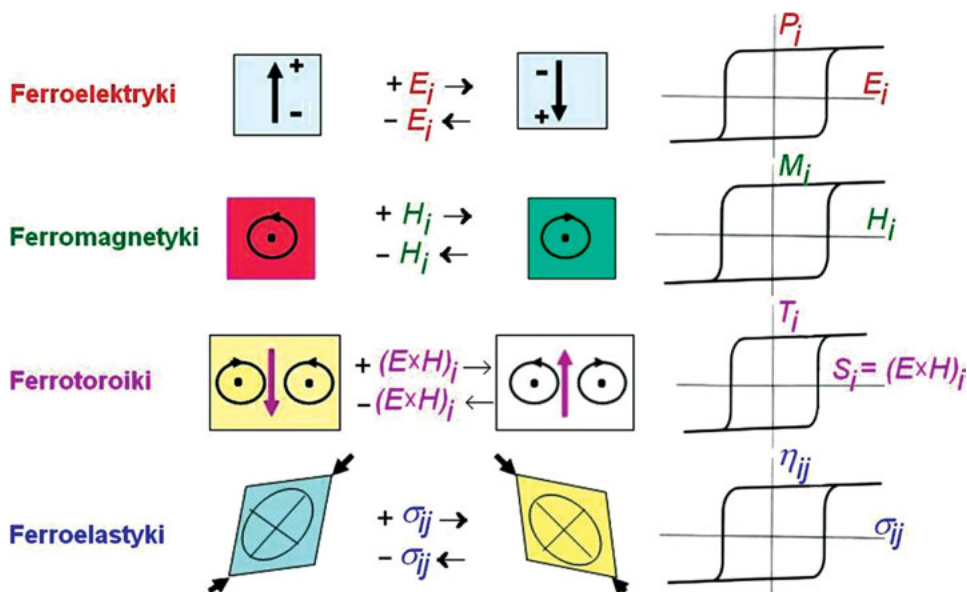
1

Wstęp

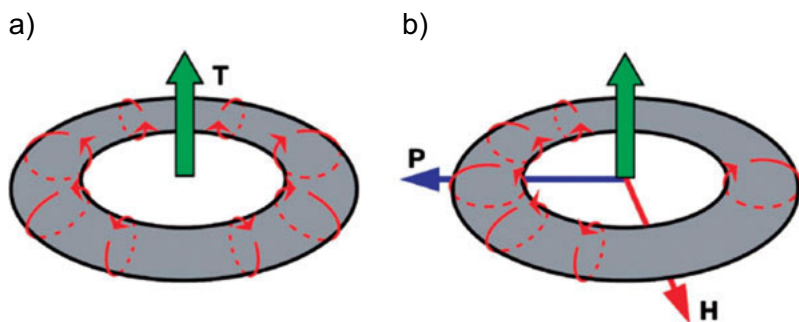
Wspólną nazwą **ferroiki** w 1969 roku K. Aizu [1] objął trzy grupy materiałów, które charakteryzowały się:

- spontanicznym namagnesowaniem M_s ,
- spontaniczną polaryzacją P_s ,
- spontaniczną deformacją struktury krystalicznej η_s .

Do materiałów o właściwościach ferroikowych zalicza się obecnie: ferromagnetyki (antyferromagnetyki, ferrimagnetyki), ferroelektryki (antyferroelektryki, ferroelektryki), ferroelastyki (antyferroelastyki, ferrielastyki) oraz ferrotoroiki (rys. 1.1). Porównanie momentu toroidalnego i efektu magnetoelektrycznego zilustrowano na rys. 1.2. Unikalne właściwości ferroików znajdują szerokie



Rys. 1.1. Reorientacje domen oraz pętle histerezy dla czterech podstawowych form ferroików [9]


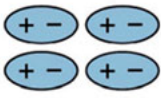
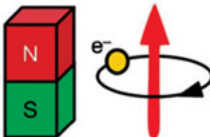
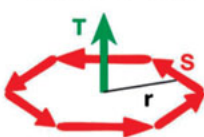


Rys. 1.2. Moment toroidalny (a) i efekt magnetoelektryczny (b) [8]

zastosowanie w różnych dziedzinach techniki [3—9]. Rozwój technologii wytwarzania i badań ferroików w dużej mierze zadecydował i nadal decyduje o rozwoju cywilizacyjnym.

Multiferroiki stanowią wąską grupę materiałów ferroikowych, które wykazują równocześnie co najmniej dwa rodzaje stanów fizycznych: stan ferromagnetyczny (antyferromagnetyczny, ferrimagnetyczny), stan ferroelektryczny (antyferroelektryczny, ferrielektryczny), stan ferroelastyczny (ferromagnetoelastyczny, ferroelastoelektryczny) itd. Zgodnie z nomenklaturą termodynamiczną, multiferroiki to niektóre ferroiki II i III rzędu, które charakteryzują równocześnie co najmniej dwa spontanicznie uporządkowane podukłady spośród stanów: FM, FE, FES i FT [8]. Do multiferroików zalicza się między innymi: ferroelektromagnetyki ($FEM = FM + FE$), ferroelektroelastyki ($FEES = FE + + FES$) i ferromagnetoelastyki ($FMES = FM + FES$). Multiferroiki w porównaniu z ferroikami charakteryzuje znacznie podwyższona inteligencja. Przejawia się to między innymi w tym, że reagują i odpowiadają na działanie większej liczby bodźców zewnętrznych różnorodnej natury (magnetycznej, elektrycznej, mechanicznej, termicznej itd.) oraz stwarzają większe możliwości zastosowań w układach pamięci informacji i ich przetwarzania. Możliwości aplikacyjne multiferroików są również o wiele szersze w stosunku do zastosowań ferroików. Zależą przede wszystkim od stopnia wzajemnego sprzężenia poszczególnych podukładów (magnetycznego, elektrycznego i sprężystego).

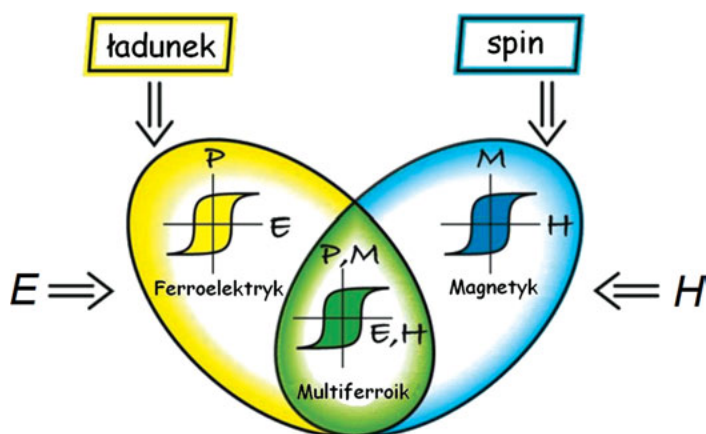
Ferroikowe układy fizyczne mogą być scharakteryzowane przez zmianę ich spontanicznego uporządkowania w przestrzeni i czasie. Ferromagnetyzm i ferroelektryczność odpowiadają układom, w których uporządkowanie parametrów zmienia ich znak odpowiednio w czasie i przestrzeni (rys. 1.3) [8]. W przypadku ferroelastycznego układu żadna taka zmiana nie występuje. Trzy podstawowe uporządkowania ferroikowe odpowiadają trzem z czterech przedstawionych rodzajów form uporządkowania, natomiast czwarte uporządkowanie, nazywane ferrotoroidalnym, charakteryzuje się zmianą znaku spontanicznego uporządkowania zarówno w czasie, jak i przestrzeni. Multiferroiki są przestrzennie i cza-

		Przestrzeń	
Czas		niezmiennicza	zmienna
Niezmienniczy		ferroelastyczny	ferroelektryczny
			
Zmienny		ferromagnetyczny	ferrotoroiczny
			

Rys. 1.3. Formy ferroikowego uporządkowania pod działaniem przestrzeni i czasu [8]

sowo asymetryczne z powodu współistnienia dwóch parametrów spontanicznego uporządkowania: pierwszy związany z naruszeniem przestrzennej symetrii i drugi — z naruszeniem czasowej symetrii [8].

Według nomenklatury termodynamicznej, wymienione typy ferroików nazywane są ferroikami I rzędu lub ferroikami pierwotnymi [8]. W idealnym przypadku (rys. 1.4) magnetyzacja ferromagnetyka w magnetycznym polu wykazuje normalną histerezę, a ferroelektryki — podobną histerezę w zmiennym polu elektrycznym. Jeżeli materiał multiferroikowy będzie równocześnie ferromagnetykiem i ferroelektrykiem, to będzie się charakteryzował magnetyczną



Rys. 1.4. Multiferroikowa kombinacja ferroelektrycznych i magnetycznych właściwości [10]

odpowiedzią na zmienne pole elektryczne albo odwrotnie — zmianą polaryzacji w zewnętrznym polu magnetycznym. Taki przypadek stwarza możliwość tworzenia czterech stanów logicznych: $(P+ M+)$, $(+ -)$, $(- +)$, $(- -)$ [10].

Zgodnie z klasyfikacją dokonaną przez D. Khomskiego [10], rozróżniamy dwa typy multiferroików:

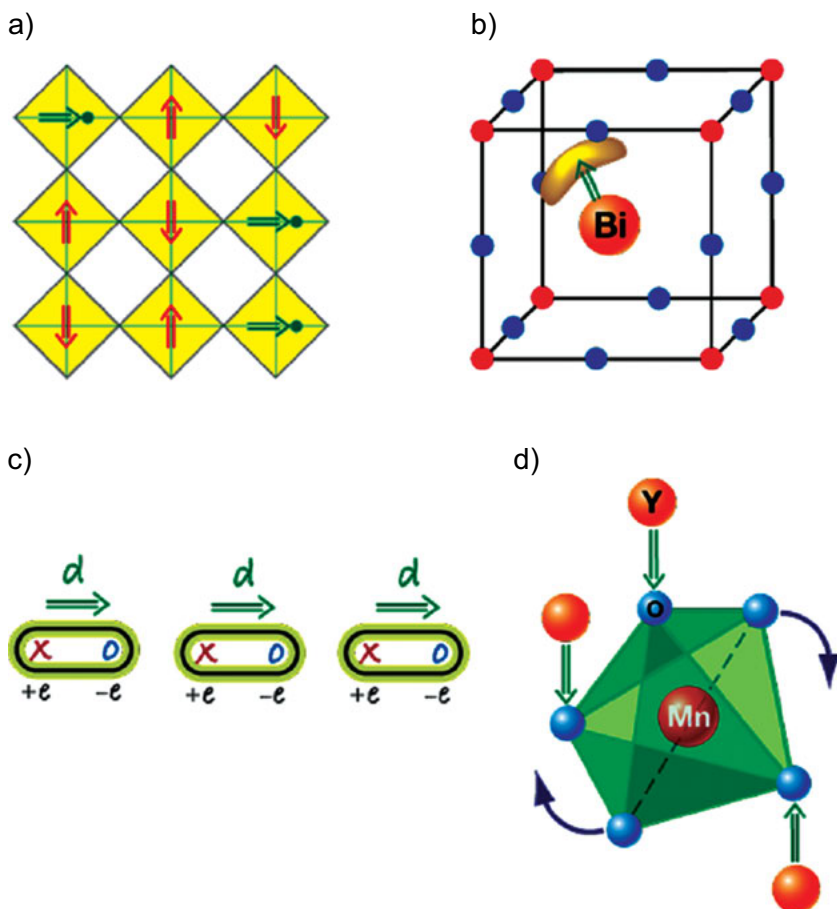
- typ I,
- typ II.

Typ I stanowi grupę multiferroików, w których ferroelektryczność i magnetyzm mają różne, słabo zależne od siebie, źródła. Wskutek tego sprzężenie podukładów elektrycznego i magnetycznego w tych multiferroikach jest słabe. Ferroelektryczność występuje w wyższych temperaturach niż magnetyzm. Polaryzacja spontaniczna jest duża i wynosi $10\text{--}100\text{ }\mu\text{C}/\text{cm}^2$. Przykładem są tu BiFeO_3 i YMnO_3 . Podstawowym celem badań w zakresie tego typu multiferroików jest zwiększenie sprzężenia między podukładem elektrycznym i magnetycznym. Multiferroiki typu I, ze względu na mechanizm powstawania w nich ferroelektryczności, dzieli się na wiele grup.

Najważniejsze są wśród nich następujące mechanizmy mikroskopowe (rys. 1.5):

- mechanizm występujący w perowskitach „mieszanych” z aktywnymi, ferroelektrycznymi jonami d^0 i magnetycznymi jonami d^n ; przesunięcie jonów d^0 ze środków oktaedrow tlenowych O_6 wywołuje polaryzację (strzałki poziome), współistniejącą z magnetycznym uporządkowaniem (strzałki pionowe);
- w materiałach takich, jak BiFeO_3 (czy PbVO_3) występują uporządkowane wolne pary elektronów; jony Bi^{3+} i Pb^{2+} mają dwa walencyjne elektrony 6s, niebiorące udziału w chemicznym wiązaniu. Te wolne pary elektronów Bi^{3+} i Pb^{2+} przyczyniają się do powstawania polaryzacji (oznaczona strzałką);
- w układach z uporządkowanymi ładunkami (najczęściej w związkach metali przejściowych, zwłaszcza takich, które mają jon metalu o różnej walencyjności) współistnieją nierównoważne miejsca o różnych ładunkach i nierównoważnych (długich i krótkich) wiązaniach, co prowadzi do powstawania ferroelektryczności; przykładem związku należącego do tej grupy jest $\text{Pr}_{1/2}\text{C}_{1/2}\text{MnO}_3$;
- „geometryczny” mechanizm generowania polaryzacji w YMnO_3 jest związany z przechylaniem się sztywnego bloku MnO_5 (z umieszczonym w środku magnetycznym jonom Mn); w związku z odchylaniem się tego bloku pojawiają się dwa „górne” wiązania Y-O w formie dipoli oraz jeden dipol „dolny”, co sprawia, że układ staje się ferroelektryczny (multiferroikowy, gdy uporządkowanie spinów Mn występuje w niższych temperaturach).

Typ II multiferroików to grupa multiferroików, w których magnetyzm wywołuje ferroelektryczność. Sprzężenie podukładów magnetycznego i elektrycznego jest w tego typu multiferroikach bardzo silne, natomiast polaryzacja spontaniczna — stosunkowo mała (ok. $10^{-2}\mu\text{C}/\text{cm}^2$). Ferroelektryczność wystę-



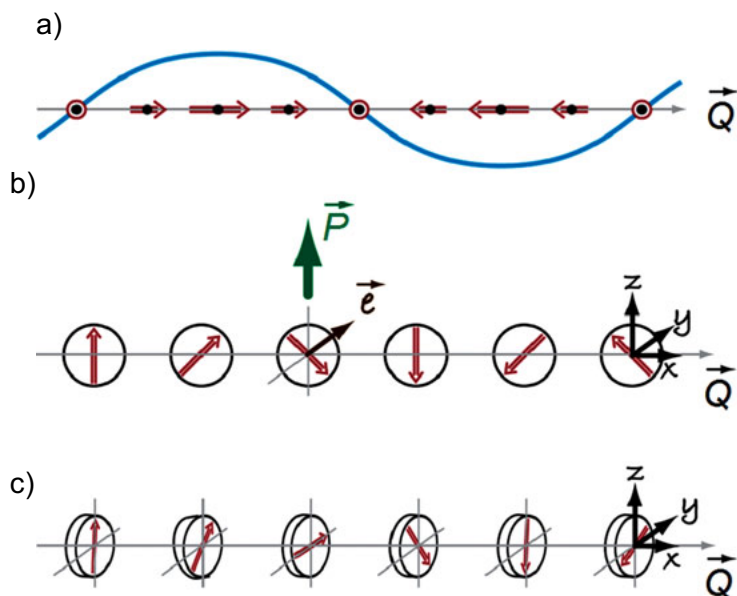
Rys. 1.5. Różne mikroskopijne mechanizmy występujące w multiferroikach typu I [10]

puje w tych multiferroikach tylko wtedy, gdy wykazują one uporządkowanie magnetyczne. Przykładem są tu TbMnO_3 i TbMn_2O_3 .

Multiferroiki typu II dzieli się na dwie grupy ze względu na to, z jakim rodzajem magnetyzmu jest związane powstanie w nich ferroelektryczności (rys. 1.6):

- multiferroiki, w których ferroelektryczność jest wywołana przez szczególny typ magnetyzmu spiralnego;
- multiferroiki, w których ferroelektryczność jest wywołana przez kolinearne struktury magnetyczne.

Materiały wykazujące równocześnie uporządkowanie elektryczne (FE — ferroelektryczne, AFE — antyferroelektryczne, lub FIE – ferrielektryczne) oraz uporządkowanie magnetyczne (FM — ferromagnetyczne, AFM — antyferromagnetyczne lub FIM ferrimagnetyczne) nazywane są **ferroelektromagnetyka-**



Rys. 1.6. Różne typy struktur spinowych związanych z multiferroikami typu II [10]: **a** — typ o sinusoidalnej fali gęstości spinowej, w której spiny skierowane są w jednym kierunku, lecz ich amplituda się zmienia; struktura ta jest centrosymetryczna i w konsekwencji nie wykazuje ferroelektryczności; **b** — typ struktury spinowej w kształcie spirali cykloidalnej z wektorem fali $Q = Q_x$ i obrotami spinów w płaszczyźnie (x, z) ; w tym przypadku występuje niezerowa polaryzacja $P_z \neq 0$; **c** — typ struktury spinowej z obrotami spinów w płaszczyźnie prostopadłej do Q

mi (FEM). Już na przełomie lat 50. i 60. ubiegłego wieku dwa niezależne zespoły pod kierunkiem G.A. Smoleńskiego [11] oraz Yu.N. Venevceva [12] odkryły, że niektóre perowskitowe ferroelektryki (FE) wykazują właściwości magnetyczne i są równocześnie albo antyferromagnetykami (AFM), ferrimagnetykami (FIM) lub słabymi ferromagnetykami (W-FM). W zsyntetyzowanych przez nich ferroelektrykach stan FIM lub W-FM pojawia się najczęściej w temperaturach bliskich zeru bezwzględnemu ($T < 9$ K). Współistnienie w tej samej fazie stanu ferroelektrycznego i słabego ferromagnetyzmu w znacznie wyższej temperaturze ($T_N \approx 120$ K; $T_{CE} = 64$ K) w 1966 roku zaobserwował zespół kierowany przez E. Aschera [13] w Ni-J-boracynie ($\text{Ni}_9\text{B}_7\text{O}_{13}\text{J}$).

Chociaż w ostatnim dziesięcioleciu odkryto nowe multiferroiki, nadal stanowią one stosunkowo niewielką grupę materiałów. Nowych materiałów o właściwościach multiferroikowych poszukuje się zarówno wśród prostych związków, jak i złożonych roztworów stałych (w tym $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$) oraz kompozytów.

Ferroelektromagnetyczna ceramika $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (PFN) jest materiałem bazowym badań przeprowadzanych w niniejszej pracy. Cechuje ją struktura typu perowskitu o ogólnym wzorze ABO_3 , gdzie pozycje A komórki elementar-

nej obsadzone są przez duże jony ołowiu Pb, natomiast pozycje B obsadzają naprzemiennie (w sposób przypadkowy) jony żelaza Fe i niobu Nb [14—15]. Związki tego typu o właściwościach półprzewodnikowych pod względem elektrycznym zajmują obszar pośredni między typowymi dielektrykami a półprzewodnikami, czyli zachowują się jak półdielektryki lub półprzewodniki o szerokiej przerwie energetycznej. Zarówno wcześniejsze prace [3, 16], jak i prowadzone w ostatnich latach badania ceramiki PFN12 wykazały, że materiał ten jest biferroikiem o właściwościach ferroelektrycznych i antyferromagnetycznych występujących w tej samej fazie — w określonych zakresach temperatur występuje równoczesne uporządkowanie podukładu elektrycznego (uporządkowanie ferroelektryczne w $T < T_{CE} \approx 114^\circ\text{C}$) i podukładu magnetycznego (uporządkowanie antyferromagnetyczne w $T < T_N \approx -130^\circ\text{C}$) [np. 3, 15]. W ostatnich latach obserwuje się wzmożone zainteresowanie tym materiałem i jego szczególnymi ferroelektromagnetycznymi właściwościami.

Zgodnie z klasyfikacją D. Khomskiego, multiferroiki typu PFN należą do multiferroików typu I, w których ferroelektryczność jest związana z przesunięciem ferroelektrycznie aktywnych jonów d^0 (Nb) ze środka oktaedrow — O_6 , natomiast magnetyzm wiąże się z obecnością jonów d^n (Fe). Sytuacja taka w „mieszanych” perowskitach jest źródłem polaryzacji, która współistnieje z uporządkowaniem magnetycznym (antyferromagnetycznym). Jednak sprzężenie tych podukładów w PFN jest słabe.

Właściwości perowskitowych materiałów ferroelektrycznych w postaci ceramiki zdeterminowane są mikrostrukturą, czyli pośrednio technologią jej wytwarzania. Szczególną rolę odgrywają zwłaszcza metoda i warunki syntezy, a także jakość proszków ceramicznych oraz metoda i warunki zagęszczania tych proszków w wyniku spiekania. Podczas procesu wytwarzania ceramiki PFN występuje wiele barier utrudniających otrzymanie materiału o dobrych i stabilnych parametrach, co ogranicza jej zastosowanie. Należy do nich między innymi:

- powstawanie w procesie technologicznym wakansów ołowiowych $V_{Pb}^{//}$ i tlenowych V_O^\cdot oraz kationów Fe^{2+} , które wywołują wzrost przewodnictwa elektrycznego i strat dielektrycznych;
- pojawianie się w materiale, oprócz ferroelektrycznej fazy perowskitowej, drugiej, niepożądanego fazy pirochlorowej;
- problem powtarzalności procesu technologii wytwarzania czystej perowskitowej fazy z optymalnymi i stabilnymi właściwościami.

Ceramika ferroelektromagnetyczna $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ do dzisiaj nie znalazła praktycznego zastosowania przede wszystkim z uwagi na:

- zbyt niską temperaturę Néela ($T_N = -130^\circ\text{C}$);
- zbyt duże elektryczne przewodnictwo właściwe ($\sigma \approx 10^{-6}\text{Sm}^{-1}$).

Celem niniejszej pracy była próba poprawy właściwości ceramiki typu PFN w wyniku:

- optymalizacji warunków wytwarzania ceramiki PFN (zastosowanie różnych metod i technik syntetyzowania i zagęszczania oraz optymalizacja warunków technologicznych);
- modyfikacji i optymalizacji składu chemicznego przez zmianę procentowego stosunku Fe/Nb w składzie ceramiki $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (w pozycji B), wprowadzenie domieszek do bazowego składu PFN, zamianę ołowiu barem w pozycji A związku oraz otrzymanie dwuskładnikowego układu $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BF-PFN).

Prace technologiczne miały na celu: otrzymanie jednofazowego materiału typu PFN (bez innych niepożądanych faz, jak faza pirochlorowa), zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego, co pozwoliłoby spolaryzować ceramiczne próbki i przeprowadzić badania magnetoelektryczne (świadczące o sprzężeniu podukładów elektrycznego i magnetycznego w tym materiale), otrzymanie roztworów stałych na bazie PFN i innego multiferroika, co umożliwiłoby przesunięcie magnetycznych właściwości roztworu stałego w stronę wyższych (dodatnich) temperatur, oraz otrzymanie bezołowiowej ceramiki BFN (całkowite zastępowanie jonów Pb jonami Ba) o wysokich wartościach przenikalności elektrycznej.

2

Modyfikacja składu PFN

2.1. Wprowadzenie

Charakterystyczny dla perowskitów szeroki izomorfizm (łatwość odchyień od stechiometrii) pozwala sterować ich właściwościami fizycznymi przez dobór odpowiednich warunków technologicznych oraz domieszkowanie podstawowego składu [np. 17—19]. Materiałem bazowym, który został poddany optymalizacji i modyfikacji składu chemicznego, był ferroelektromagnetyczny $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$. Niewiele prac dotyczy modyfikowania podstawowego składu PFN [20—23]. Prezentują one bardzo wąską analizę wpływu modyfikacji składu na podstawowe właściwości $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$.

W niniejszej pracy zaprojektowano wiele składów i próbek ceramicznych typu PFN w celu poprawienia oraz zoptymalizowania ich mikrostruktury i struktury krystalicznej, od których nierozzerwalnie zależy zespół elektrofizycznych właściwości i końcowe parametry użytkowe próbek ceramicznych. Modyfikacja bazowego składu PFN prowadzana była między innymi przez: zmianę stosunku Fe/Nb, domieszkowanie PFN12 domieszkami o różnym stopniu utlenienia, całkowitą zamianę ołowiu Pb barem Ba i otrzymanie bezołowiowej multiferroikowej ceramiki oraz przez otrzymanie roztworów stałych na bazie PFN12 i BF.

2.2. Zmiana stosunku Fe/Nb w składzie ceramiki $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$

Otrzymano i poddano analizie ceramikę $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ o różnej zawartości żelaza i niobu (zmiana jonów w pozycji B) w celu wybrania składu PFN

wykazującego najlepszy zespół właściwości fizycznych i będącego podstawą do dalszego poprawiania jego parametrów przez odpowiedni dobór metody i warunków technologicznych oraz jego domieszkowanie. Otrzymano trzy skrajne składy chemiczne o różnej zawartości Fe/Nb:

- skład 1 — $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, gdzie $x = 1/2$ (PFN12);
- skład 2 — $\text{Pb}(\text{Fe}_{2/3}\text{Nb}_{1/3})\text{O}_3$, gdzie $x = 1/3$ (PFN23);
- skład 3 — $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, gdzie $x = 2/3$ (PFN13).

2.3. Domieszkowanie ceramiki PFN12

Dokonując wyboru domieszek wprowadzanych do bazowego składu $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$, kierowano się ich promieniami jonowymi, wartościowością i elektroujemnością. Od tych parametrów domieszkowanych jonów zależą bowiem pozycje, jakie będą one zajmowały w strukturze $\text{Pb}(\text{Fe},\text{Nb})\text{O}_3$, czyli w strukturze perowskitu $\text{A}(\text{B}'\text{B}'')\text{O}_3$. Odpowiedni rodzaj i koncentrację jonów domieszki dobierano pod kątem ściśle określonej zmiany parametrów i charakterystyk fizycznych ceramicznego multiferroika.

Rozróżnia się kilka sposobów domieszkowania: domieszkowanie miękkie, domieszkowanie twarde, domieszkowanie zmiękcząco-utwardzające, domieszkowanie średnio twarde. Domieszkami miękkimi są kationy o wartościowości wyższej od wartościowości kationów bazowych PFN12 ($W_{\text{DA}} > W_{\text{A}}$ lub/i $W_{\text{DB}} > W_{\text{B}}$) i o zbliżonych do nich promieniach jonowych, które wywołują zmniejszenie ferroelektrycznej twardości. Domieszki twarde to kationy o niższej wartościowości od wartościowości odpowiednich kationów bazowych w PFN12 ($W_{\text{DA}} < W_{\text{A}}$ lub/i $W_{\text{DB}} < W_{\text{B}}$). W pozycjach A lokalizują się duże obce kationy, natomiast w pozycjach B — małe obce kationy o odpowiednio niższej wartościowości. Domieszki takie wywołują wzrost ferroelektrycznej twardości PFN12. Domieszki zmiękcząco-utwardzające odgrywają równocześnie obie role, tzn. na wartość jednych parametrów PFN12 wpływają jak domieszki miękkie, natomiast na wartość innych parametrów — jak domieszki twarde. Domieszki ze skompensowaną wartościowością to kombinacje jonów, które wprowadzane do PFN12 nie burzą jego stechiometrii. Domieszkowanie PFN12 powoduje powstawanie dodatkowych wakansów tlenowych V_{O} lub ołowiowych V_{Pb} . Wakanse tlenowe są źródłem ładunku przestrzennego, natomiast wakanse ołowiowe powinny zmniejszać ładunek przestrzenny, który hamuje ruch ścian domenowych [17].

Jako modyfikatory dla domieszkowania bazowego składu ceramiki $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (PFN) wybrano domieszki pierwiastków o zbliżonych promieniach jonowych pierwiastków zastępowanych (bazowych) R_{Pb} , R_{Fe} , R_{Nb} do

promieni jonowych pierwiastków wprowadzanych R_D . Jednocześnie domieszki pierwiastków o różnym stopniu utlenienia dobrano tak, aby spełniały następujące relacje: $W_A = W_{DA}$, $W_A \neq W_{DA}$, $W_B = W_{DB}$ oraz $W_B \neq W_{DB}$ (tabela 2.1).

Tabela 2.1

Parametry jonów bazowych (A, B) i jonów domieszkowych (D) w ceramice PFN12 — Bochenek i in. [74]

Jony pierwiastków składu bazowego				Jony pierwiastków wprowadzanych domieszek				Relacja stopni utlenienia kationów A(B) i D
A, B	$R_{A(B)}$ [pm]	stopień utlenienia $W_{A(B)}$	EN	D	R_D [pm]	stopień utlenienia $W_{DA(DB)}$	EN	
A(Pb)	132	2+	1,8	Sr	127	2+	1,0	$W_A = W_{DA}$
A(Pb)	132	2+	1,8	La	122	3+	1,1	$W_{DA} > W_A$
A(Pb)	132	2+	1,8	K	133	1+	0,9	$W_{DA} < W_A$
A(Pb)	132	2+	1,8	Bi	76	3+	1,9	$W_{DA} > W_A$
B(Fe)	67	3+	1,9	Cr	64	3+	1,9	$W_B = W_{DB}$
B(Nb)	69	5+	1,6	Cr	64	3+	1,9	$W_{DB} < W_B$
B(Fe)	67	3+	1,9	Mn	52	4+	1,7	$W_{DB} > W_B$
B(Nb)	69	5+	1,6	Mn	52	4+	1,7	$W_{DB} < W_B$
B(Nb)	69	5+	1,6	La	122	3+	1,1	$W_{DB} < W_B$

O b j a ś n i e n i a: $R_{A(B)}$ — promienie jonowe pierwiastków składu bazowego, R_D — promienie jonowe pierwiastków podstawianych (domieszek), $W_{A(B)}$ — stopień utlenienia pierwiastków składu bazowego z pozycji A lub B, $W_{DA(DB)}$ — stopień utlenienia pierwiastków domieszek podstawianych w pozycje A lub B, EN — elektroujemność.

Bazowy skład PFN12 modyfikowano następującymi domieszkami: litem Li^+ , potasem K^+ , strontem Sr^{2+} , lantanem La^{3+} , chromem Cr^{3+} , bizmutem Bi^{3+} i manganem Mn^{4+} , które były wprowadzane na etapie syntezy proszku. Ilość domieszki wprowadzana do bazowego składu wynosiła 0,5—1,5%at. Materiał badań stanowiły następujące próbki ceramiczne: PFN — $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3$, PCFN — $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 + 1\%at.Cr$, PSFN — $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 + 1\%at.Sr$, PKFN — $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 + 1\%at.K$, PMFN — $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 + 1\%at.Mn$, PLFN — $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 + 1\%at.La$ oraz PBFN — $Pb(Fe_{1/2}Nb_{1/2})O_3 + 1\%at.Bi$.

Taki dobór domieszek narzucił konieczność zastosowania przede wszystkim jednoetapowej syntezy PFN12, przy czym PFN12 z bizmutem syntetyzowano zarówno metodą jednoetapową (PBFN1), jak i metodą dwuetapową (PBFN2, PBFN3).

Natomiast w przypadku PFN12 z litem stosowano różne metody i warunki wytwarzania: jednoetapową syntezę (spiekanie wyprasek) w niskich temperatu-

rach PLiFN1 i wysokich temperaturach PLiFN2, PLiFN3 oraz dwuetapową syntezę (kalcynacji proszku), gdzie domieszkę wprowadzano w ilości: 0,5%at., 1,0%at., 1,5%at. oraz 2,0%at. (PL_{0,5}FN, PL_{1,0}FN, PL_{1,5}FN, PL_{2,0}FN).

Warunki syntezy i spiekania domieszkowanych składów PFN12, ze względu na niską koncentrację domieszki, nie odbiegały od warunków wytwarzania bazowej ceramiki PFN12.

2.4. Zamiana ołowiu barem w $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$

Jednym ze składników PFN12 jest ołów, którego zastosowanie w produkcji ceramiki jest niekorzystne, również ze względów ekologicznych (praca ze związkami ołowiu jest szkodliwa dla człowieka i środowiska naturalnego). Dlatego też coraz częściej korzysta się z alternatywnych, bezołowiowych materiałów o parametrach użytkowych porównywalnych do parametrów ceramiki ołowiowej. Do tej grupy materiałów można zaliczyć między innymi: BaTiO_3 , SrTiO_3 , BiFeO_3 , $\text{K}_{1/2}\text{Na}_{1/2}\text{NbO}_3$, $\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$, $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ oraz $\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$.

W wyniku całkowitego zastąpienia ołowiu Pb (w pozycji A związku) barem Ba otrzymano bezołowiowy materiał ferroelektryczny o właściwościach relaksorowych $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BFN12) i zbadano wpływ warunków syntetyzowania na jego końcowe właściwości. Czysty BFN12 otrzymano w pracach [24—30], a jako składnik roztworu stałego w pracy [31]. BFN12 jest antyferromagnetykiem z $T_N = -248^\circ\text{C}$, o słabym ferromagnetycznym zachowaniu w temperaturze -268°C [32]; cechują go wysokie wartości przenikalności elektrycznej i rozmyta przemiana fazowa.

2.5. Roztwory stałe BF-PFN

Oprócz ceramiki PFN12, do rodziny perowskitopodobnych materiałów ferroelektromagnetycznych zalicza się także bizmutan żelaza BiFeO_3 (BF), w którym ferroelektryczna przemiana fazowa występuje w temperaturach ok. 820°C , natomiast przemiana fazy paramagnetycznej w magnetyczną zachodzi w temperaturze ok. 370°C . BF znajduje szerokie zastosowanie w produkcji warstwowych ferroelektromagnetyków (np.: $\text{Bi}_4\text{Bi}_{m-3}\text{Ti}_3\text{Fe}_{m-3}\text{O}_{3m+3}$ ($m = 4, 5, 6, 8$)) [33], a jako materiał o dobrych magnetoelektrycznych właściwościach stanowi podstawowy składnik różnorodnych roztworów stałych na bazie ołowiu, np.:

$(x)\text{BiFeO}_3-(1-x)\text{PbTiO}_3$ [34], $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ [35], i ceramiki bezołowiowej, jak: $\text{BiFeO}_3-\text{Na}_{1/2}\text{Bi}_{1/2}\text{TiO}_3$ [36], $\text{BiFeO}_3-\text{BaTiO}_3$ [37] lub $\text{BiFeO}_3-\text{SrBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [38].

Opracowano technologię wytwarzania roztworów stałych $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ o różnej procentowej zawartości BF i PFN12 (dla $x = 0,2; 0,3$ i $0,4$):

- $0,8\text{BiFeO}_3-0,2\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BF80PFN20),
- $0,7\text{BiFeO}_3-0,3\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BF70PFN30),
- $0,6\text{BiFeO}_3-0,4\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BF60PFN40).

2.6. Podsumowanie

W celu poprawy właściwości multiferroikowej ceramiki typu PFN dokonano następujących modyfikacji pod względem chemicznym i technologicznym:

- zmiana procentowej zawartości Fe/Nb w bazowym składzie $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$;
- domieszkowanie $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ w sposób izowalencyjny oraz heterowalencyjny, wywołując zmianę ferroelektrycznej twardości tej ceramiki; modyfikatorami PFN12 były domieszki o różnym stopniu utlenienia i różnych promieniach jonowych;
- całkowita zamiana ołowiu barem w składzie PFN12, otrzymując bezołowiową ceramikę BFN;
- zaprojektowanie i otrzymanie roztworów stałych na bazie dwóch multiferroików — BiFeO_3 oraz $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, w celu zwiększenia sprzężenia układu magnetycznego i elektrycznego w tych materiałach w dodatnich temperaturach;
- poszukiwanie optymalnej technologii i warunków technologicznych w procesie otrzymywania wymienionych materiałów na bazie PFN.

Wpływ zmiany składu chemicznego na fizyczne właściwości ceramiki typu PFN zostanie omówiony w rozdziałach 5—8.

3

Optymalizacja warunków syntezy PFN i BFN

3.1. Wprowadzenie

Optymalne wartości parametrów fizycznych ceramiki oraz ich stabilność czasowa i temperaturowa zależą nie tylko od ich składu chemicznego, lecz także od ich jednorodności fizycznej i chemicznej, struktury krystalicznej i mikrostruktury. Istotnym czynnikiem mającym wpływ na te właściwości jest proces syntezy proszków. Właściwości proszku mają wpływ na proces spiekania, gęstość oraz mikrostrukturę ceramiki. Aby zapewnić żądane właściwości ceramiki typu PFN, należy kontrolować: wielkość ziarn, ich rozkład wielkości, ukształtowanie, stan aglomeracji, skład chemiczny i fazowy oraz stan chemiczny powierzchni ziarn. Rozmiar, rozkład wielkości, kształt i stan aglomeracji wpływają na proces zagęszczania oraz mikrostrukturę ceramiki. Szybkość zagęszczania wzrasta ze zmniejszeniem rozmiarów ziarn.

W przypadku syntezy aktywowanej termicznie istotne znaczenie ma temperatura syntezy (T_{synt}) i czas syntezy (t_{synt}). Dobrana temperatura powinna zapewniać prawidłowy przebieg procesów syntezy składników wyjściowych w stosunkowo krótkim czasie. Zbyt wysoka temperatura oraz zbyt długi czas syntetyzowania wywołują między innymi ucieczkę ołowiu z bazowego składu (wzrost wakansów ołowiowych V_{Pb}), co narusza stechiometrię zakładanego składu i obniża jego gęstość. Z kolei zbyt niska temperatura syntezy sprzyja powstawaniu, oprócz fazy perowskitowej, niepożądaną fazę pirochlorowej. Z tych względów wybór odpowiedniej metody syntezy oraz dobór optymalnych warunków jej przeprowadzenia są czynnikami niezwykle istotnymi.

Najtrudniejszym problemem w procesie syntezy multiferroików jest zachowanie składu chemicznego. Znanych jest wiele metod syntetyzowania PFN12, w tym: metoda syntetyzowania stopionych soli [23], reakcje syntezy w fazie stałej [39], metoda kalcynacji proszku [40], dwuetapowa metoda kolumbitu [2, 16], metoda zolowo-żelowa [3], metoda współstrącania [4, 41], metoda

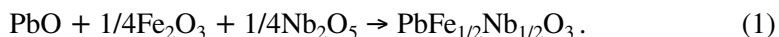
wodorotlenkowa [42] i in. Każda z wymienionych metod ma zarówno wady, jak i zalety i wymaga stosowania szczególnych warunków technologicznych oraz zachowania staranności przeprowadzenia całego procesu w celu otrzymania jednofazowego materiału. W następnym rozdziale zaprezentowane zostaną nowe, efektywne techniki optymalizacji procesu syntezy proszków typu PFN.

3.2. Synteza w wyniku reakcji w fazie stałej aktywowanej termicznie

Synteza PFN w wyniku spiekania w fazie stałej polega na wymieszaniu składników wyjściowych i poddaniu ich spieczeniu w wyniku kalcynacji luźnej mieszaniny proszków lub w efekcie spiekania wyprasek otrzymanych z mieszaniny proszków składników wyjściowych. Proces syntetyzowania PFN w fazie stałej można przeprowadzić, stosując spiekanie mieszaniny prostych tlenków — w procesie jednoetapowym (metoda Ia), lub spiekanie mieszaniny złożonych tlenków — stosując syntezę dwuetapową (metoda Ib). Jest to technologia najbardziej znana i najczęściej wykorzystywana do otrzymywania ceramicznego proszku typu PFN.

3.2.1. Synteza PFN w wyniku spiekania mieszaniny sproszkowanych prostych tlenków (metoda Ia)

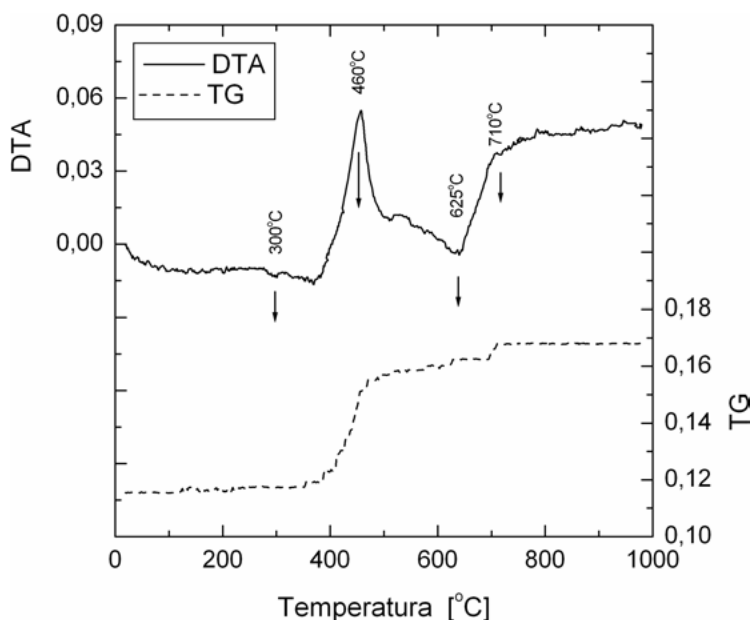
Do otrzymywania zsyntetyzowanego proszku materiału PFN12 **metodą jednoetapową** (metoda Ia) zastosowano proszki prostych tlenków: ołowiu PbO, żelaza Fe₂O₃ oraz niobu Nb₂O₅, odważonych w sposób stechiometryczny. Synteza zachodziła według reakcji:



W celu ograniczenia skutków ubytku PbO podczas procesu technologicznego tlenek ołowiu dodawano z nadatkiem. Odważone proszki w stechiometrycznych ilościach mieszano w młynie kulowym przez 8 h.

Warunki syntezy mieszaniny proszków składowych ustalono na podstawie wyników analizy termicznej (DTA i TG). Przykładowy derywatogram (TG i DTA) dla proszku PFN12, zarejestrowany na derywatografie Q-1500D (z sys-

temem Paulik — Paulik — Erdey), przedstawiono na rys. 3.1. Na temperaturowych przebiegach DTA obserwuje się silny egzotermiczny pik w temperaturze ok. 460°C, związany z formowaniem się fazy pirochlorowej. Pierwszy z endotermicznych pików w temperaturze ok. 360°C jest związany z przemianą fazową w PbO, a ostatni, rozmyty pik w temperaturze ok. 710°C, odpowiada formowaniu się fazy perowskitowej PFN. Przemianom tym towarzyszy ubytek masy widoczny na przebiegach TG. Wykonane analizy termogravimetryczne (TG) oraz różnicowe analizy termiczne (DTA) zostały wykorzystane do doboru temperatury syntezy dla poszczególnych składów ceramiki typu PFN. W tym przypadku $T_{synt} > 710^{\circ}\text{C}$.



Rys. 3.1. DTA i TG dla stechiometrycznej mieszaniny proszków PbO, Fe₂O₃ i Nb₂O₅ — Bochenek i in. [61]

Syntetyzowanie mieszaniny składników wyjściowych przeprowadzono dwiema technikami: w pierwszej w wyniku spiekania wstępnie sprasowanych wyprasek z mieszaniny prostych tlenków (metoda Ia-W), a w drugiej zastosowano technikę kalcynacji, czyli spiekania (wyrzewanania) w temperaturze syntezy luźnej mieszaniny proszków wyjściowych (metoda Ia-K). W metodzie Ia-W sprasowane wypraski syntetyzowano w następujących warunkach: $T_{synt} = 850^{\circ}\text{C}$, $t_{synt} = 4$ h, a następnie rozdrabniano i ponownie mieszało, w wyniku czego otrzymano produkt w postaci zsyntetyzowanego proszku PFN12. W metodzie Ia-K produkt końcowy PFN12 otrzymano w warunkach: $T_{synt} = 800^{\circ}\text{C}$, $t_{synt} = 4$ h.

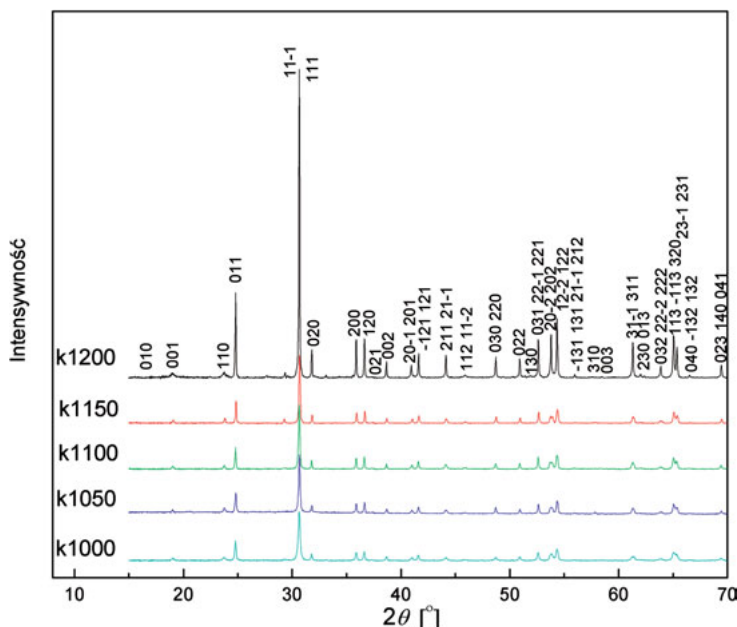
3.2.2. Synteza PFN12 w wyniku spiekania mieszaniny sproszkowanych złożonych tlenków (metoda Ib)

Syntetyzowanie PFN12 w wyniku spiekania mieszaniny sproszkowanych złożonych tlenków polegało na **dwuetapowej syntezie** składników (tzw. dwu-etapowa metoda kolumbitu). W pierwszym etapie z mieszaniny prostych tlenków Fe_2O_3 i Nb_2O_5 otrzymano tzw. żelazoniobian FeNbO_4 zgodnie z reakcją:



Stwierdzono, że temperatura syntezy FeNbO_4 ma silny wpływ na końcowe właściwości ceramiki PFN12. Wybrano następujące temperatury syntezy T_{Isynt} : 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C i 1200°C, dla czasu syntezy $t_{\text{Isynt}} = 4$ h.

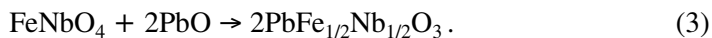
Przebiegi XRD proszków FeNbO_4 zsyntetyzowanych w 1 etapie technologicznym w temperaturach: 1000°C (k1000), 1050°C (k1050), 1100°C (k1100), 1150°C (k1150) oraz 1200°C (k1200), zestawiono na rys. 3.2. Pomiary rentgenowskie wykonano w temperaturze pokojowej na dyfraktometrze polikrystalicznym firmy Phillips. Za pomocą programu X'Pert HighScore oraz FullProf 2000 do otrzymanych rentgenogramów proszków dopasowano wzorzec JCPDS (71—1849), odpowiadający FeNbO_4 z fazy jednoskośnej ($a = 4,992(2)$,



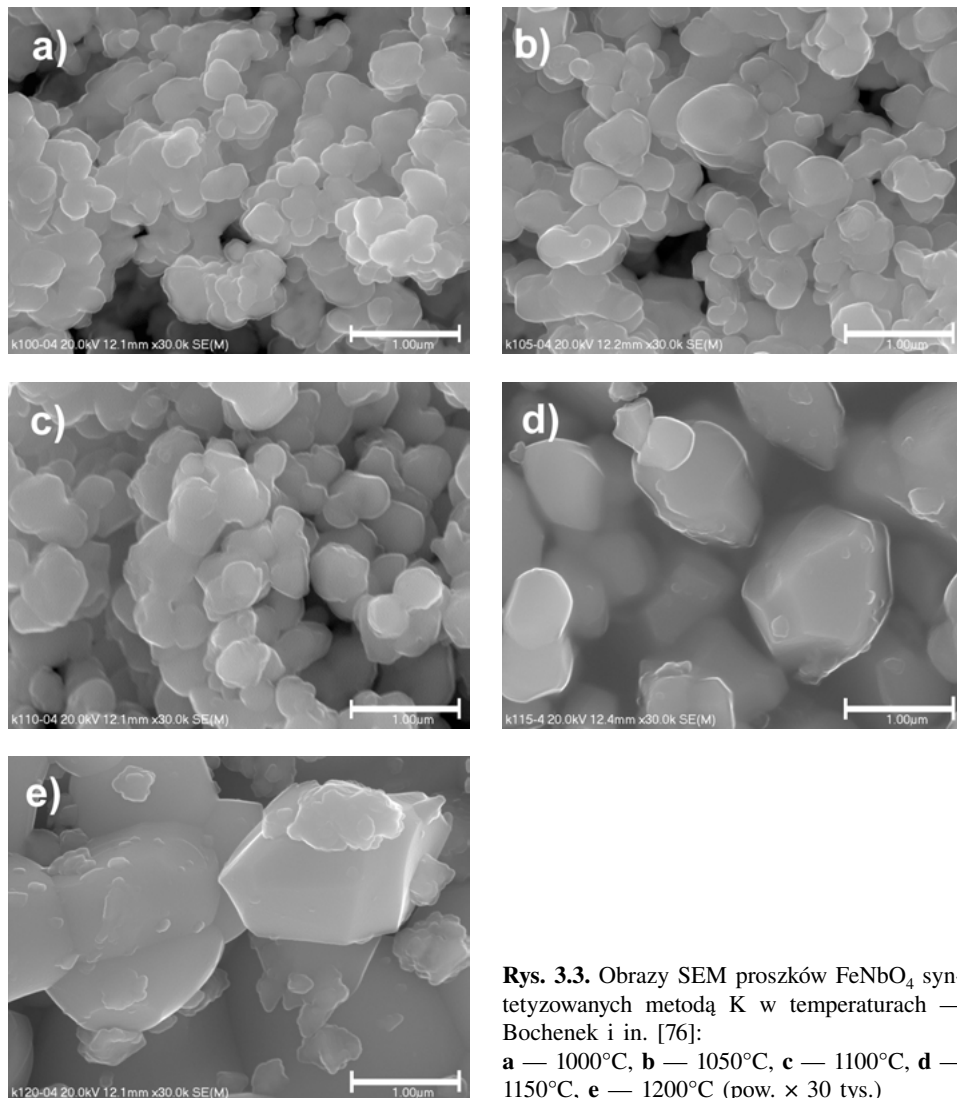
Rys. 3.2. Widma rentgenowskie proszków FeNbO_4 o różnej temperaturze syntetyzowania

$b = 5,613(1)$, $c = 4,645(8)$, $\beta = 90,19(8)$) [2]. Wraz ze wzrostem temperatury syntezy obserwowano wzrost liczby obcych faz.

W drugim etapie syntezy, wprowadzając do sproszkowanego FeNbO_4 tlenek ołowiu PbO , uzyskano produkt końcowy w postaci proszku PFN12, zgodnie z reakcją:



Podobnie jak w metodzie jednoetapowej syntezy, proces syntetyzowania przeprowadzono dwiema technikami: w wyniku spiekania wstępnie sprasowa-



Rys. 3.3. Obrazy SEM proszków FeNbO_4 syntetyzowanych metodą K w temperaturach — Bochenek i in. [76]:
a — 1000°C, **b** — 1050°C, **c** — 1100°C, **d** — 1150°C, **e** — 1200°C (pow. $\times 30$ tys.)

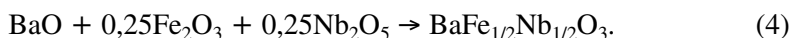
nych wyprasek (metoda Ib-W) oraz techniką kalcynacji proszku (metoda Ib-K) w warunkach $T_{\text{Isynt}} = 800^{\circ}\text{C}$ i $t_{\text{Isynt}} = 3$ h.

Na podstawie obrazów SEM proszku FeNbO_4 syntetyzowanego w różnych temperaturach (rys. 3.3) można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury syntezy FeNbO_4 następuje gwałtowny wzrost ziarn.

3.2.3. Synteza BF-PFN oraz BFN12

Roztwory stałe $(1-x)\text{BF}-(x)\text{PFN}$ wytworzono w sposób następujący. BiFeO_3 otrzymano metodą kalcynacji proszków według reakcji $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{BiFeO}_3$, w wyniku syntetyzowania mieszaniny sproszkowanych składników Bi_2O_5 i Fe_2O_3 w temperaturze $T_{\text{synt}} = 700^{\circ}\text{C}$ i czasie $t_{\text{synt}} = 1$ h (przy szybkości nagrzewania i chłodzenia $150^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Proszek PFN12 otrzymano metodą Ib. Warunki spiekania mieszaniny $(1-x)\text{BF}-(x)\text{PFN}$ dobierano eksperymentalnie tak, by były jednakowe (porównywalne) dla wszystkich otrzymywanych składów.

Syntetyzowanie bezołowiowego $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BFN12) przebiegało w podobny sposób jak w przypadku PFN12. Do syntezy wykorzystano proszki Fe_2O_3 , Nb_2O_5 oraz BaCO_3 , odważone w sposób stechiometryczny. Synteza zachodziła według reakcji:



Mieszaninę proszków syntetyzowano metodą kalcynacji (metoda Ia-K) w temperaturze 1250°C przez 4 h.

Optymalne warunki syntezy metodą reakcji w fazie stałej zestawiono w tabeli 3.1.

Tabela 3.1

Optymalne warunki syntezy metodą reakcji w fazie stałej dla ceramiki typu PFN

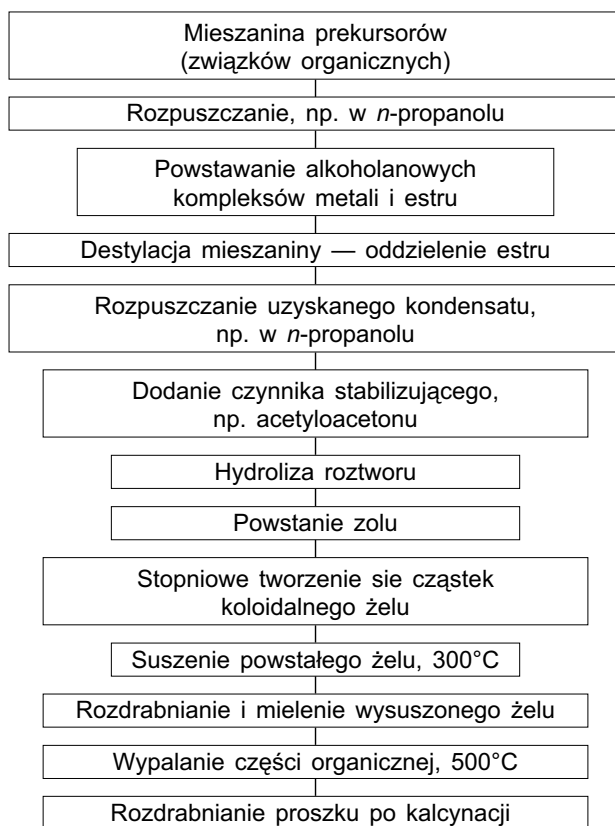
Metoda syntetyzowania	Sposób syntezy	Oznaczenie metody	Warunki syntezy	
			T [$^{\circ}\text{C}$]	t [h]
Synteza PFN12 w wyniku spiekania prostych tlenków w fazie stałej (metoda jednoetapowej syntezy)	spiekanie	Ia-W	850	4
	kalcynowanie	Ia-K	800	4
Synteza PFN12 w wyniku spiekania złożonych tlenków w fazie stałej (metoda dwuetapowej syntezy)	spiekanie	Ib-W	800	3
	kalcynowanie	Ib-K	800	3
Synteza BFN12 w wyniku spiekania prostych tlenków w fazie stałej (metoda jednoetapowej syntezy)	kalcynowanie	Ia-K	1250	4
$(1-x)\text{BF}-(x)\text{PFN}$	kalcynowanie	Ia-K	850	3

3.3. Synteza PFN12 w fazie ciekłej (metoda II)

Jedną z najbardziej znanych metod syntezy w fazie ciekłej materiałów perowskitopodobnych jest metoda zolowo-żelowa. Do jej zalet można zaliczyć: zapewnienie wysokiej homogeniczności nanoproszków, łatwe i dokładne kontrolowanie składu chemicznego nanoproszków i możliwość sterowania ich wielkością, brak konieczności stosowania drogiej i skomplikowanej aparatury, możliwość syntezy proszków ferroelektrycznych o żądanym składzie chemicznym i wysokiej jakości struktury w stosunkowo niskiej temperaturze. Syntezie PFN12 w fazie ciekłej poświęcono zaledwie kilka pozycji literaturowych [np.: 4, 24, 43].

W niniejszej pracy syntetyzowano PFN12 w fazie ciekłej trzema odmiennymi metodami: zolowo-żelową (dwie odmiany) oraz metodą wytrącania z roztworu.

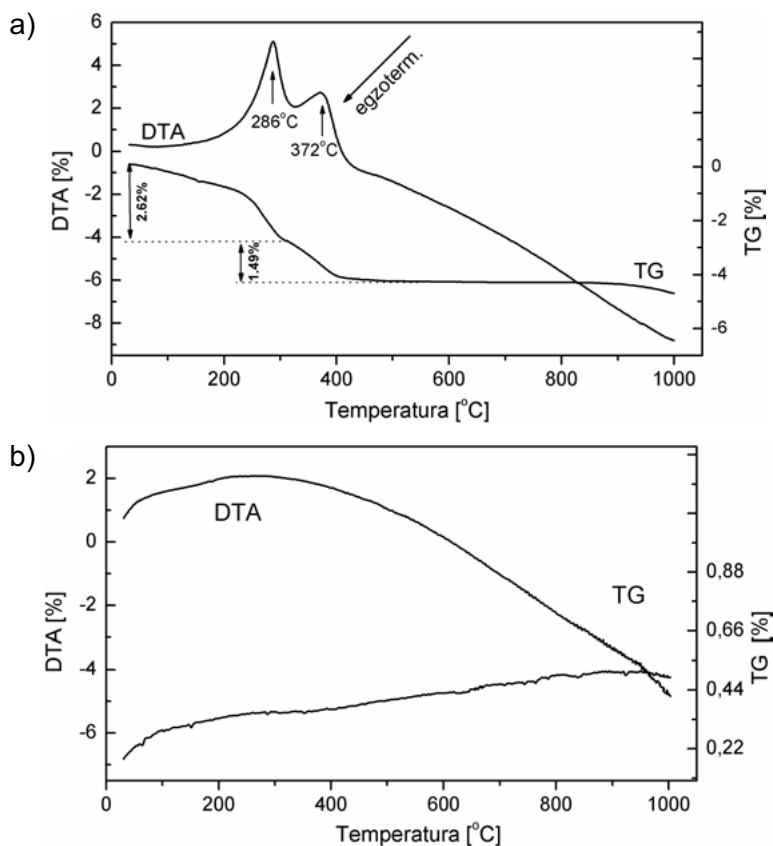
Jako główne prekursory wykorzystano uwodniony octan ołowiu $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oraz etanolan niobu $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 99,95%. Trzecim



Rys. 3.4. Schemat ogólny technologii wytwarzania nanoproszków metodą zolowo-żelową

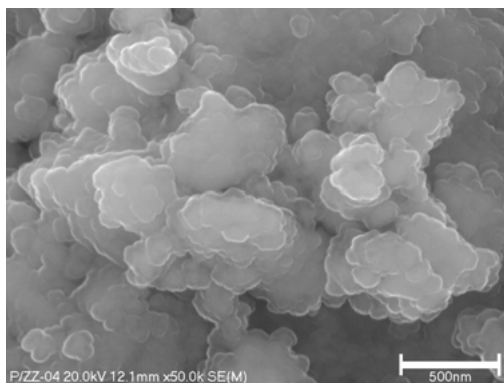
składnikiem był azotan żelaza (metoda IIa), szczawian żelaza (metoda IIb) oraz cytrynian żelaza $C_5H_5FeO_7 \cdot H_2O$ (metoda IIc — metoda wytrącania z roztworu, będąca modyfikacją technologii żolowo-żelowej). W pierwszej metodzie jako rozpuszczalnik zastosowano 2-metoksyetanolan, w drugiej zaś — glikol etylenowy. W obu przypadkach stabilizatorem był acetyloaceton, który służył do kontroli hydrolizy alkoholów, jak również do ochrony przed zbyt szybkim żelowaniem roztworu. Do reakcji hydrolizy stosowano wodę destylowaną. Powstały żół na powierzchni roztworu w postaci podłużnych igiełek (metoda IIa). W celu przyspieszenia żelowania oraz doprowadzenia żelu do postaci proszku roztwór wygrzewano pod lampą IR.

W drugiej odmianie żolowo-żelowej metody syntetyzowania PFN12 (metoda IIb) przebieg całego procesu był analogiczny do tego z metody IIa. W metodzie IIc rozpuszczalnikiem był 2-metoksyetanolan (methoxyethanol), a stabilizatorem — acetyloaceton. Do reakcji hydrolizy zastosowano wodę destylowaną. Ogólny schemat procesu żolowo-żelowego przedstawiono na rys. 3.4.



Rys. 3.5. DTA i TG dla proszku PFN12 otrzymanego metodą IIc (a) przed i (b) po wypaleniu części organicznych — Bochenek i in. [77]

Na przykładowym wykresie DTA przed wypalaniem części organicznych (rys. 3.5a) obserwuje się dwa egzotermiczne piki w temperaturach ok. 280°C i ok. 370°C, które związane są z parowaniem resztek wody oraz rozkładem części organicznych. Towarzyszy im ubytek masy TG (4,11%). Powyżej temperatury 410°C na wykresach DTA i TG nie obserwuje się kolejnych pików i dalszego ubytku masy TG. Po procesie wypalania części organicznych (rys. 3.5b) żadnych pików pochodzących od zachodzących w materiale przemian nie stwierdzono. Na podstawie badań derywatograficznych ustalono następujące warunki wypalania części organicznej proszku PFN12: temperatura wypalania $T_{w/I} = 600^{\circ}\text{C}$, czas wypalania $t_w = 3 \text{ h}$. Po wypaleniu części organicznych proszków mieszano, w wyniku czego otrzymano zsyntetyzowany proszek materiału PFN12, którego przykładowe zdjęcie SEM przedstawiono na rys. 3.6.



Rys. 3.6. Zdjęcie SEM proszku PFN12 otrzymanego metodą zolowo-żelową (pow. $\times 50$ tys.) — Bochenek i in. [77]

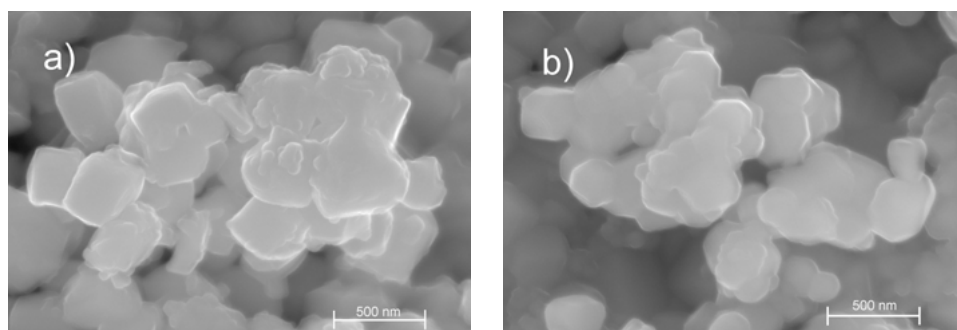
3.4. Synteza mechaniczna PFN12 w fazie stałej (metoda III)

Synteza proszku w wyniku mechanicznej aktywacji (wysokoenergetyczne mielenie) jest nową techniką zaproponowaną przez J.S. Benjamina [44] do syntezy prostych i złożonych związków, które są trudne albo niemożliwe do otrzymania innymi metodami technologicznymi [45—46]. W procesie wysokoenergetycznego mielenia składowe cząstki wielokrotnie są wgniatane, zniekształcane i łamane, tworząc nowe i reaktywne powierzchnie, sprzyjając mechanochemicznej reakcji prowadzącej do tworzenia nowych faz materiału [47—48].

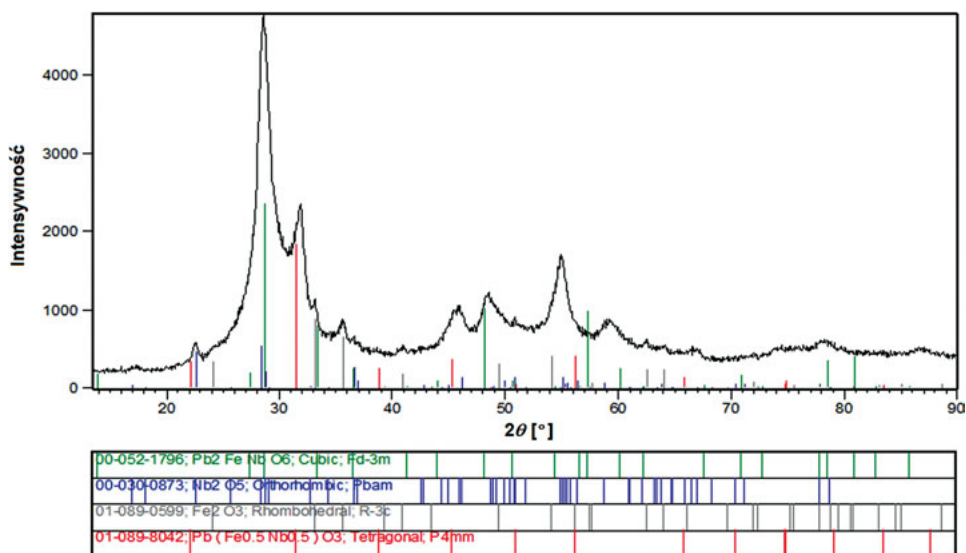
Mechaniczną aktywację z powodzeniem zastosowano do syntetyzowania materiałów perowskitopodobnych (BT [49], PZT [50—51], PMN [52], PZN [53], BF [54] lub PFW [55]). W przypadku PFN12 pierwsze próby podjęto w pracy [56]. Obecnie badania te są na etapie eksperymentalnych doświadczeń, dlatego też publikacji dotyczących PFN12 jest niewiele [57].

W niniejszej pracy przeprowadzono analizę stopnia zsyntetyzowania proszków PFN12 w wyniku wysokoenergetycznego mielenia. Mielono zarówno mieszaninę prostych tlenków (PFN1-MA), jak i złożonych tlenków (PFN2-MA). Proszki wyjściowe każdego z otrzymywanych składów poddano wstępnie homogenizacji w młynie obrotowym przez 8 h, a następnie przeprowadzono wysokoenergetyczne mielenie w młynie wibracyjnym typu „shaker” SPEX 8000 D. Czas trwania mielenia energetycznego wynosił 20 h.

Proszki PFN2-MA po wysokoenergetycznym mieleniu charakteryzują się nieregularnym kształtem i niejednorodną wielkością, natomiast proszki PFN1-MA wykazują większą regularność kształtów (rys. 3.7).



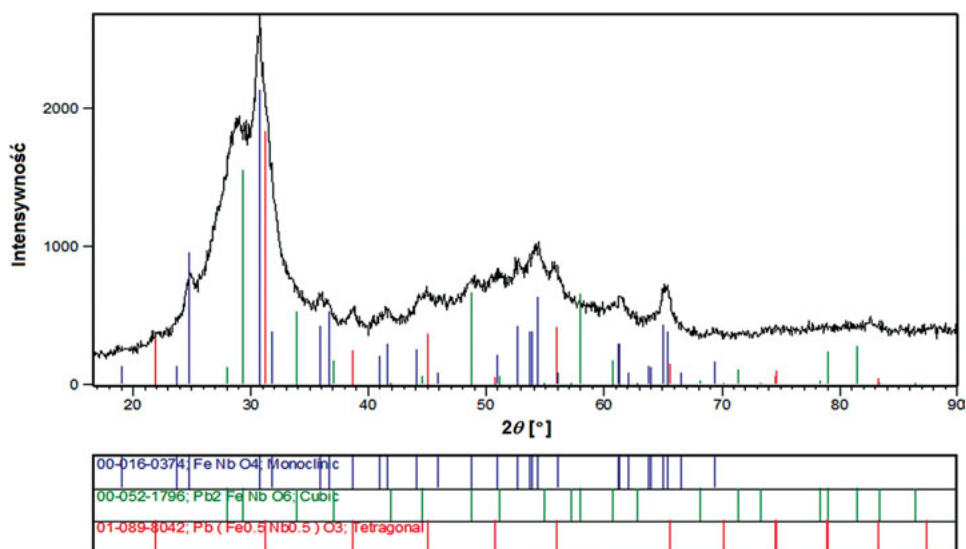
Rys. 3.7. Zdjęcia SEM proszków PFN12 otrzymanych w wyniku mechanicznej aktywacji — Bochenek i in. [58]: **a** — PFN1-MA, **b** — PFN2-MA



Rys. 3.8. Dyfraktogram dla proszku PFN1-MA po wysokoenergetycznym mieleniu — Bochenek i in. [58]

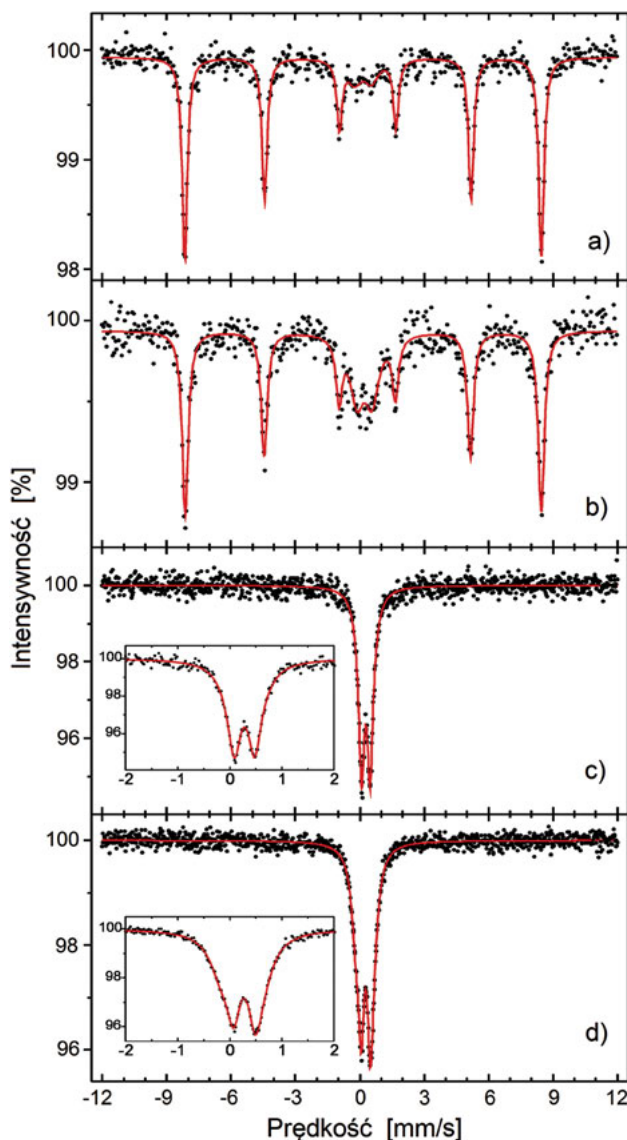
W przypadku proszku PFN1-MA jakościowa analiza fazowa wykazała, że podczas wysokoenergetycznego mielenia zachodzi mechaniczna synteza [58]. Stwierdzono występowanie fazy $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (01-089-8042) należącej do układu tetragonalnego o grupie przestrzennej $P4mm$ (rys. 3.8) oraz powstawanie fazy $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ o symetrii układu regularnego $Fd3m$. Oprócz wymienionych faz, obserwowano także refleksy dyfrakcyjne pochodzące od składników wyjściowych (Nb_2O_5 oraz Fe_2O_3), co oznacza niepełną syntezę proszków składowych w PFN-MA. Ze względu na znaczne poszerzenie refleksów na dyfraktogramie nie zidentyfikowano jednoznacznie refleksów dyfrakcyjnych pochodzących od PbO .

Podobne wyniki analizy rentgenowskiej jak w przypadku proszku PFN1-MA uzyskano dla proszku PFN2-MA (rys. 3.9). Stwierdzono obecność tetragonalnej i regularnej odmiany fazy $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ oraz refleksy dyfrakcyjne od jednego ze składników wyjściowych FeNbO_4 (00-016-0374). Oznacza to, że również dla PFN2-MA synteza nie zachodzi w sposób całkowity.



Rys. 3.9. Dyfraktogram dla proszku PFN2-MA po wysokoenergetycznym mieleniu — Bochenek i in. [58]

Widma mössbauerowskie proszków PFN1-MA oraz PFN2-MA otrzymanych przed procesem i po procesie wysokoenergetycznego mielenia przedstawiono na rys. 3.10 (rys. 3.10a, b dla PFN1-MA oraz rys. 3.10c, d dla PFN2-MA). Udział procentowy poszczególnych związków (parametr A) obliczono na podstawie różnicy procentowego udziału żelaza przed mechaniczną aktywacją i po procesie wysokoenergetycznego mielenia.



Rys. 3.10. Widma Mössbauera dla PFN1-MA (a, b) i PFN2-MA (c, d) przed (a, c) i po (b, d) wysokoenergetycznym mieleniu [58]

Dla PFN1-MA, po wstępnej homogenizacji mieszaniny prostych tlenków (PbO , Fe_2O_3 , Nb_2O_5) przeprowadzonej w młynie obrotowym, widmo wyjściowego materiału składa się z magnetycznego podwidma Fe_2O_3 o polu nadsubtelnym 51.5 T oraz z niemagnetycznego tlenku żelaza FeO . Zawartość procentowa poszczególnych faz wynosi odpowiednio 90% dla Fe_2O_3 oraz 10% dla FeO (tabela 3.2).

Tabela 3.2

Wartość parametrów nadsubtelnych (B_{hf} , IS , QS) oraz A i Γ dla proszku PFN1-MA

Fazy składowe	A [%]	IS [mm / s]	QS [mm / s]	B_{hf} [T]	Γ [mm / s]
PFN1 przed mechaniczną aktywacją					
Fe_2O_3	90	0,37	-0,22	51,5	0,19
FeO	10	0,30	0,80	—	0,70
PFN1 po mechanicznej aktywacji					
Fe_2O_3	72	0,37	-0,19	51,5	0,24
$PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3 + FeO$	28	0,30	0,70	—	0,70
PFN2 przed mechaniczną aktywacją					
$FeNbO_4$	70	0,40	0,38	—	0,19
FeO	30	0,41	0,59	—	0,50
PFN2 po mechanicznej aktywacji					
$FeNbO_4$	51	0,40	0,41	—	0,21
$PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3 + FeO$	49	0,35	0,78	—	0,40

O b j a ś n i e n i a: A — procentowy udział faz, IS — przesunięcie izomeryczne, QS — rozszczepienie kwadrupolowe; B_{hf} — nadsubtelne pole magnetyczne, Γ — szerokość linii absorpcyjnej.

Błędy podanych w tabeli wartości są na poziomie jedności ostatniej cyfry.

Po mechanicznej aktywacji mieszaniny proszków składowych w PFN1-MA rośnie udział dubletu kwadrupolowego, co odpowiada powstawaniu fazy $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$. Analiza mössbauerowska wykazała, że ok. 72% Fe pozostaje w związku Fe_2O_3 , natomiast mała część — ok. 10% Fe — występuje w niemagnetycznym tlenku żelaza (FeO). Pozostała ilość żelaza, czyli ok. 18%, występuje w nowo tworzącym się związku $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$. Świadczy o tym różnica udziału procentowego podwładna Fe_2O_3 przed i po mechanicznej syntezie (parametr A), która pokazuje, że ok. 18% żelaza ulega transferowi z macierzystego Fe_2O_3 do $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ (tabela 3.2).

W przypadku proszków PFN2-MA po wstępnej homogenizacji mieszaniny złożonych związków ($FeNbO_4$ i PbO) widmo wyjściowego materiału składa się z niemagnetycznych dubletów kwadrupolowych, które odpowiadają związkom $FeNbO_4$ i FeO w ilości odpowiednio 70% oraz 30% (tabela 3.2). Procentowy udział fazy głównej ($PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$) tworzącej się w PFN2-MA po mechanicznej aktywacji (razem z FeO) jest znacznie większy niż w przypadku PFN1-MA i wynosi odpowiednio 49% i 28%. Jednak w PFN2-MA efektywność transferu żelaza Fe ze związku bazowego $FeNbO_4$ do głównego związku $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$ po procesie wysokoenergetycznego mielenia wynosi ok. 19% i jest porównywalna z efektywnością dla PFN1-MA. Świadczy o tym zmniejszenie udziału procentowego podwładna $FeNbO_4$ o ok. 19%.

Na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich oraz badań spektroskopii mössbauerowskiej proszków PFN12 po wysokoenergetycznym mieleniu można sformułować następujące wnioski:

- badania rentgenowskie i mössbauerowskie potwierdzają występowanie procesu mechanicznej syntezy fazy PFN12 podczas wysokoenergetycznego mieleńa mieszaniny sproszkowanych prostych i złożonych substratów tlenkowych;
- wartości parametrów nadsubtelnych świadczą o występowaniu w warstwie perowskitowej, oprócz atomów Fe, również atomów Nb i wskazują na zaburzenia w jednorodnym rozkładzie tych pierwiastków w pozycjach B związku;
- porównując dwie metody syntetyzowania PFN, można stwierdzić, że mechaniczna aktywacja jest jednakowo skuteczna zarówno w przypadku mieszaniny prostych tlenków (PFN1-MA), jak i dla mieszaniny złożonych tlenków (PFN2-MA) i wynosi ok. 20%.

3.5. Podsumowanie

Proces syntezy PFN12 prowadzono trzema metodami: (1) metodą reakcji w fazie stałej mieszaniny prostych (metoda Ia) lub złożonych (metoda Ib) tlenków, stosując metodę spiekania wyprasek (W) lub kalcynacji (K) proszku, (2) metodami syntezy w fazie ciekłej: zolowo-żelową (metoda IIa, b) lub wytrącania z roztworu (metoda IIc) oraz (3) metodą mechanicznej syntezy w fazie stałej (metoda III). Dla każdej metody dobierano optymalne warunki syntetyzowania (na podstawie badań derywatograficznych, SEM i XRD).

- Badania mikroskopowe i rentgenowskie jednoznacznie wykazały, że zarówno proszki zsyntetyzowane metodą (I), jak i proszki zsyntetyzowane metodą (II) stanowią zbiór aglomeratów zbudowanych z krystalitów. Aglomeryzacja i jej kontrola są kluczowymi problemami w technologii wytwarzania submikrometrowych proszków charakteryzujących się dużym rozwinięciem powierzchni, zapewniającym doskonałą spiekalność. Ze względu na stopień podatności na rozdrobnienie (dyspergowanie) i odkształcenie aglomeraty proszkowe otrzymane w wyniku syntezy w fazie stałej (metoda I) zaliczyć można do aglomeratów twardych, natomiast aglomeraty otrzymane w wyniku syntezy w fazie ciekłej (metoda II) nazywa się aglomeratami miękkimi. Stosując wysokoenergetyczne młynki (metoda III), można wprowadzić rozdrobnić zarówno twarde, jak i miękkie aglomeraty, lecz pojawiają się wtedy dwa problemy, a mianowicie: zdefektowanie struktury krystalitów i tendencja do wtórnej aglomeryzacji [59].
- Średnie rozmiary krystalitów \bar{D} zależą przede wszystkim od temperatury kalcynacji proszków. Stosując tradycyjną technologię ceramiczną, nie można otrzymać nanokrystalicznych proszków o wysokiej doskonałości struktury (małe $\langle \Delta d/d_{hkl} \rangle$) [60]. Można je natomiast otrzymać jednym z podstawowych procesów nanotechnologicznych, do jakich należy synteza zolowo-żelo-

wa. Syntetyzowanie PFN12 metodami w fazie ciekłej umożliwia uzyskanie proszku o drobnym ziarnie, jednak ziarna proszków otrzymane tymi sposobami wykazują tendencje do łączenia się w większe aglomeraty, z licznymi porami zamkniętymi, co powoduje nierównomierne spiekanie w całej objętości próbki. Rozbijanie aglomeratów proszkowych ultradźwiękami eliminuje to niekorzystne zjawisko w niewielkim stopniu.

- Proszki PFN12 po syntetyzowaniu metodą spiekania w fazie stałej przez wypraskowanie (metoda Ia, b-W) wykazują znaczny rozrzut wielkości ziarn, co utrudnia kontrolę mikrostruktury ceramiki. Podczas procesu spiekania niejednorodne wielkości ziarn proszków przyczyniają się do nierównomiernego spiekania w objętości próbki. Szybki wzrost większych ziarn kosztem mniejszych nie pozwala na uzyskanie wysokiej jednorodności i gęstego upakowania ceramicznych próbek typu PFN.
- Syntetyzowanie PFN12 metodą spiekania w fazie stałej przez kalcynowanie luźnej mieszaniny proszku (metoda Ia, b-K) daje korzystniejsze efekty podczas spiekania niż syntetyzowanie metodą spiekania w fazie stałej wyprasek z mieszaniny proszków (metoda Ia, b-W). Ceramika otrzymana tą technologią wykazuje większą jednorodność ziarn w całej objętości. Aby kalcynowanie było procesem skutecznym do syntetyzowania PFN12, należy odpowiednio przygotować mieszaninę proszków składowych. Ziarna mieszaniny proszków powinny być jednorodne i mieć porównywalne wielkości, co osiąga się w efekcie ich mielenia przez kilkanaście godzin w młynkach kulowych.
- W metodzie dwuetapowej syntezy PFN12 (metoda Ib) znaczący wpływ na kształt, wielkość ziarn i właściwości proszków wywierają warunki syntezy FeNbO_4 (pierwszej syntezy). Zbyt wysoka temperatura i czas syntezy FeNbO_4 powodują nadmierny rozrost ziarn proszku, co pogarsza właściwości i prawidłowy ich wzrost podczas kolejnych etapów procesu technologicznego.
- Ziarna proszków PFN12 po wysokoenergetycznym mieleniu charakteryzują się nieregularnymi kształtami, o przekrojach podobnych do kwadratów oraz o dużym stopniu zdefektowania. Podobnie jak w metodach syntezy w fazie ciekłej, wielkość ziarn otrzymywanych za pomocą tej metody syntezy również jest rzędu nanometrów.

Wpływ metody i warunków syntezy na właściwości ceramiki typu PFN12 przedstawiono w rozdziałach 5—8.

4

Optymalizacja warunków zagęszczania proszków PFN i BFN

4.1. Wprowadzenie

Kolejnym czynnikiem wywierającym wpływ na właściwości ceramiki typu PFN jest proces spiekania i zagęszczania proszków. Wpływa on bezpośrednio na strukturę krystaliczną i mikrostrukturę ceramiki, a pośrednio na jej właściwości ferroelektryczne, magnetyczne i sprężyste.

W czasie wysokotemperaturowego spiekania następuje między innymi: dookończenie procesów syntezy, wzrost stopnia doskonałości struktury krystalicznej poszczególnych ziarn, zanik lub zmniejszenie wewnętrznych naprężeń w ziarnach, wzrost ziarn, silne ich zespolenie i stopniowy zanik porów, zagęszczenie proszków i wzrost gęstości spiekanych próbek, formowanie się struktury granic przylegających ziarn, zwiększenie uporządkowania rozmieszczenia poszczególnych atomów roztworu stałego w ekwiwalentnych pozycjach krystalograficznych.

Większość wymienionych zjawisk wiąże się z procesami dyfuzyjnymi. Ich aktywację wywołują zarówno czynniki zewnętrzne (temperatura, ciśnienie), jak i czynniki wewnętrzne (domieszki i odstępstwa od stechiometrii składu, różnego rodzaju defekty, np. wakanse itd.). Między czynnikami zewnętrznymi i wewnętrznymi jest pośredni czynnik dyspersyjności spiekanych proszków. Kinetyka spiekania zwiększa się bowiem silnie wraz ze wzrostem rozwinięcia powierzchni ziarn proszku. Oznacza to, że „spiekalność” układu poprawia się podczas przechodzenia od proszków mikrometrowych do proszków submikrometrowych i nanoproszków.

Osobliwością spiekania ceramiki multiferroikowej jest to, że proces ten zachodzi w fazie paraelektrycznej ($T_s > T_c$). Ochładzanie próbek ceramicznych od temperatury spiekania T_s przez T_c do temperatury pokojowej ($T_r < T_c$) prowadzi

do ferroelektrycznej przemiany fazowej, w której pojawiają się spontaniczna deformacja komórki elementarnej oraz mniej lub bardziej złożona struktura domenowa (np.: domeny 180° , domeny strukturalne nie- 180°). Istotnym parametrem procesu spiekania staje się szybkość chłodzenia próbki od T_s do T_r .

Stan multiferroikowy jest bardzo podatny na obecność defektów strukturalnych, w tym wakansów kationowych i tlenowych. W związkach zawierających ołów (PFN) są to najczęściej wakanse V_{Pb} , natomiast we wszystkich ferroelektrykach tlenkowych długotrwałe spiekanie w wysokiej temperaturze wywołuje pojawienie się wakansów tlenowych ($V_O^{\bullet\bullet}$). Wzmoczonej generacji defektów można zapobiec, obniżając temperaturę (T_s) i czas spiekania (t_s).

Najczęściej stosowaną metodą zagęszczania ceramiki typu PFN oraz BFN jest spiekanie swobodne. W niewielu pracach przedstawiano właściwości ceramiki typu PFN otrzymywanej innymi metodami zagęszczania (np. prasowaniem na gorąco). Również w niewielu pracach dotyczących PFN dokonano porównania wpływu metody i warunków zagęszczania na właściwości ceramiki typu PFN. Tego rodzaju analizy ceramicznych próbek PFN podejmował autor niniejszej pracy [np. 61—63].

4.2. Spiekanie swobodne

Do spiekania swobodnego (FS) zsyntetyzowany proszek typu PFN formowano w wypraski w kształcie dysków, w matrycy stalowej, metodą jednoosiowego prasowania na zimno. Wypraski umieszczano w tyglach (w podsypkach) i spiekano w ciśnieniu atmosferycznym. Optymalne warunki zagęszczania swobodnym spiekaniem ceramiki typu PFN, ceramiki BFN12 i roztworów stałych na bazie PFN12 zestawiono w tabeli 4.1. W przypadku składów PFN12 modyfikowanych domieszkami zastosowano warunki zagęszczenia odpowiadające metodzie otrzymywania PFN12 bez domieszek.

4.3. Jednoosiowe prasowanie na gorąco

Głównymi parametrami decydującymi o rozmiarach ziarn i porowatości spiekane go materiału, a tym samym wpływającymi na fizyczne właściwości ceramiki ferroelektrycznej są: temperatura spiekania, ciśnienie prasowania i czas spiekania (czas wytrzymania spiekanej próbki w temperaturze spiekania). Wraz ze wzrostem temperatury spiekania następuje wzrost krystalitów ceramiki.

Tabela 4.1

Optymalne warunki zagęszczania zsyntetyzowanych proszków typu PFN

Metoda syntetyzowania	Oznaczenie metody	Metoda zagęszczania	Warunki zagęszczania		
			T [°C]	t [h]	p [MPa]
Synteza PFN12 w wyniku spiekania w fazie stałej wyprasek z mieszaniny prostych tlenków	Ia-W	FS	1125	2	—
	Ia-W	HUP	1000	1	20
Synteza PFN12 w wyniku spiekania w fazie stałej luźnej mieszaniny prostych tlenków (kalcynacja proszku)	Ia-K	FS	1050	2	—
	Ia-K	HUP	1000	1	20
Synteza PFN12 w wyniku spiekania w fazie stałej wyprasek (W) ze złożonych tlenków oraz w wyniku kalcynacji proszku (K)	Ib-W, K	FS	1050	2	—
	Ib-W, K	HUP	1000	1	20
Synteza BFN12 w wyniku spiekania w fazie stałej prostych tlenków	Ic-K	FS	1350	4	—
	Ic-K	HUP	1200	1	20
Synteza PFN12 w fazie ciekłej	IIa	FS	1050	2	—
	IIb	FS	1100	2	—
	IIc	FS	1100	2	—
	IIa, b, c	HUP	1000	1	20
Otrzymywanie roztworów stałych $(x)\text{BF}-(1-x)\text{PFN}$	Ia-K	FS	1050	2	—
	Ia-K	HUP	1000	1	20

W procesie prasowania na gorąco (HUP) szybkość zagęszczania regulowano za pomocą przyłożonego ciśnienia oraz temperatury spiekania. Zagęszczanie (spiekanie) metodą jednoosiowego prasowania na gorąco prowadzono na laboratoryjnym stanowisku typu USSK-1, z układem elektronicznym pozwalającym na programowanie zmian temperatury oraz rejestrację rozszerzalności cieplnej próbki. Optymalne warunki zagęszczania metodą jednoosiowego prasowania na gorąco dla ceramiki typu PFN12, ceramiki BFN12 oraz roztworów stałych na bazie PFN12 zestawiono w tabeli 4.1.

4.4. Podsumowanie

Proces spiekania ceramiki jest jednym z najważniejszych etapów technologii perowskitopodobnej ceramiki typu PFN. Optymalna temperatura spiekania T_s zapewniała zakończenie procesów syntezy oraz zagęszczania. Zbyt wysoka temperatura oraz zbyt długi czas spiekania powodowały nadmierny rozrost

ziarn, co sprzyjało powstawaniu naprężeń na ich granicach oraz pojawianiu się znacznej liczby wewnątrzziarnowych porów. W przypadku ceramiki ołowiowej zbyt wysokie temperatury spiekania wywoływały ucieczkę ołowiu z bazowego składu (wzrost wakansów ołowiowych V_{Pb}), naruszając stechiometrię składu i obniżając gęstość materiału.

Optymalizując proces technologii wytwarzania multiferroikowej ceramiki typu PFN, oprócz podstawowych parametrów stosowanych metod syntezy i zagęszczania (temperatura, czas i ciśnienie), należało również uwzględnić wiele innych czynników decydujących o właściwościach fizycznych produktu finalnego. Należały do nich między innymi:

- ciśnienie prasowania wyprasek na zimno,
- rodzaj stosowanej podsypki,
- metoda i czas mielenia (rozdrabniania proszków),
- czystość substratów,
- rodzaj i koncentracja wprowadzanych domieszek,
- atmosfera spiekania (powietrze, tlen, próżnia),
- czas nagrzewania i chłodzenia.

5

Wpływ warunków wytwarzania i modyfikacji składu chemicznego na właściwości ceramiki typu PFN

5.1. Wprowadzenie

Składy chemiczne ceramiki typu PFN projektowano pod kątem otrzymania materiału o optymalnych parametrach, na podstawie kryteriów krystalochemicznych, współczesnego stanu badań i własnych doświadczeń badawczych. Przy doborze warunków technologicznych kierowano się tym, aby zapewnić stechiometrię składu chemicznego i czystość substratów, zachować zaprojektowany skład chemiczny i jednorodność chemiczną na kolejnych etapach procesu technologicznego, otrzymać ceramikę jednofazową o wysokiej jakości struktury krystalicznej i o optymalnej mikrostrukturze (jak najmniejszej porowatości, gęstości zbliżonej do rentgenowskiej, jak największej jednorodności rozmiarów ziarn, graniastości ziarn itd.). Założenia te wymagały stałej kontroli właściwości materiału metodami EDS, SEM i XRD po każdym kolejnym etapie technologicznym. Przy doborze konkretnych wartości parametrów syntezy i zagęszczania korzystano z analizy termicznej (DTA, TG). Taka procedura pozwalała na korekcję warunków otrzymywania materiału podczas procesu technologicznego i uzyskanie produktu końcowego o optymalnych właściwościach.

Skład chemiczny próbek ceramicznych badano metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii EDS. Strukturę krystaliczną próbek badano metodami XRD (ang. *X-Ray Diffraction*) na dyfraktometrze polikrystalicznym firmy Phillips z lampą Cu i monochromatorem grafitowym. Rentgenogramy zdejmowano w temperaturze pokojowej w zakresie kątowym $2\theta = 20\text{--}95^\circ$, krokiem $\Delta 2\theta = 0,02^\circ$ i czasem pomiaru $t_p = 4$ s/krok. Obróbkę danych wykonano z zastosowaniem programu X'Pert HighScore oraz FullProf 2000. Bada-

nie EDS umożliwiało prowadzenie jakościowych i ilościowych analiz rozkładu pierwiastków, a więc automatyczne skanowanie określonego mikroobszaru powierzchni (analiza punktowa), natomiast jakościowa analiza EDS polegała na identyfikacji poszczególnych pierwiastków w widmie charakterystycznym promieniowania rentgenowskiego.

Na podstawie rentgenogramów określono między innymi: skład fazowy, parametry komórki elementarnej (regularnej a_o lub tetragonalnej a_T , c_T), parametr tetragonalnej deformacji regularnej komórki elementarnej $\left(\delta_T = \frac{c_T}{a_T} - 1\right)$

w $T < T_C$, średnie rozmiary obszarów koheretnego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego, czyli krystalitów (\bar{D}), mikrodeformacje, czyli średnie odkształcenia sieciowe $\langle \Delta d / d_{hkl} \rangle$ w kierunku prostopadłym do powierzchni próbki ceramicznej.

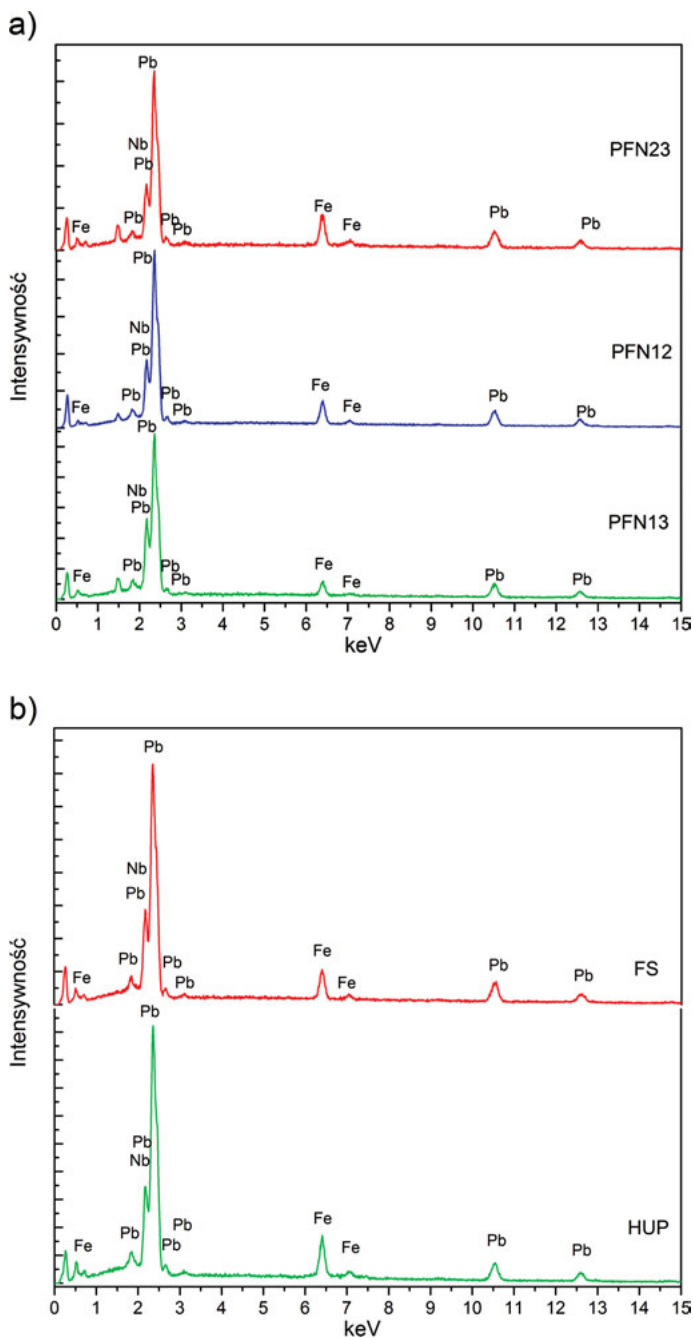
W badaniach mikrostruktury ceramiki korzystano z metod mikroskopii elektronowej SEM. Badania mikrostruktury przełamów oraz powierzchni próbek wykonano z użyciem mikroskopu skaningowego SEM z emisją polową, z zimną katodą, HITACHI S-4700 i systemem EDS Noran Vantage, na podstawie których określano średnie rozmiary ziarn (\bar{r}_z) metodą stereologiczną oraz badano proces wzrostu ziarn i ich zagęszczenie.

Względną gęstość próbek ceramicznych zdefiniowano jako $\rho_{eksp} / \rho_{rent}$, gdzie ρ_{eksp} to gęstość eksperymentalna (wyznaczana metodą wagową), a ρ_{rent} — gęstość rentgenowska.

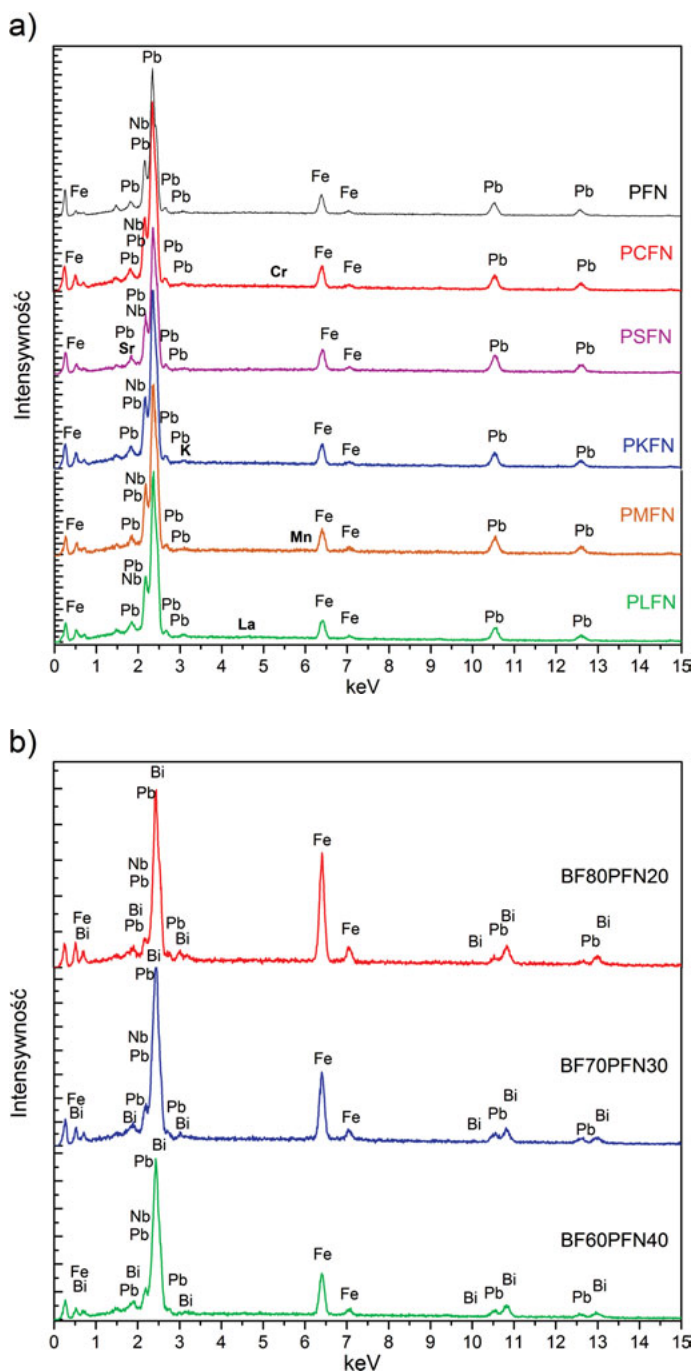
5.2. Skład chemiczny ceramiki PFN i BFN

Badania homogeniczności składu punktową i powierzchniową metodą EDS potwierdziły założony skład jakościowy i ilościowy wytworzonych próbek. Wyniki badań EDS są porównywalne z proporcjami składników wyjściowych wynikających ze stechiometrii. Na przykład na rys. 5.1a przedstawiono widma EDS dla ceramiki typu PFN o różnym procentowym udziale Fe/Nb. Obserwuje się wzrost intensywności refleksów żelaza wraz ze wzrostem zawartości żelaza w składzie PFN. Porównanie wyników EDS dla ceramiki zagęszczanej metodą spiekania swobodnego ($PbO = 67,74\%$, $Fe_2O_3 = 12,08\%$, $Nb_2O_5 = 20,18\%$) oraz zagęszczania metodą prasowania na gorąco ($PbO = 67,73\%$, $Fe_2O_3 = 12,09\%$, $Nb_2O_5 = 20,18\%$) zestawiono na rys. 5.1b.

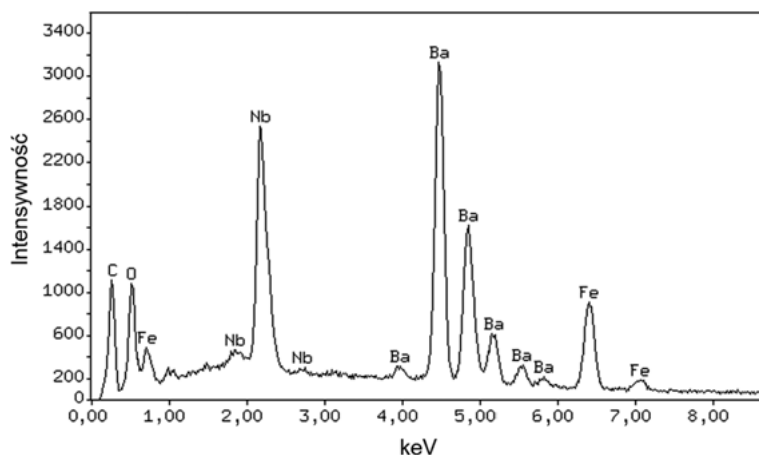
Zestawienie rezultatów badań EDS dla domieszkowanych składów typu PFN zaprezentowano na rys. 5.2a (na wykresach zaznaczono piki pochodzące od linii widm pierwiastków domieszkowych).



Rys. 5.1. Widma EDS rozkładu pierwiastków dla — Bochenek i in. [62]:
a — ceramiki typu PFN o różnym stosunku Fe/Nb, **b** — ceramiki $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ zagęszczanej metodą FS i HUP



Rys. 5.2. Widma EDS rozkładu pierwiastków dla domieszkowanych składów typu PFN (a) oraz roztworów stałych typu BF-PFN spiekanych swobodnie (b)



Rys. 5.3. Widmo EDS rozkładu pierwiastków dla ceramiki BFN12 — Bochenek i in. [78]

Większa zawartość BiFeO_3 w roztworach stałych $(1-x)\text{BF}-(x)\text{PFN}$ znajduje odbicie w większej intensywności drugiej linii pochodzącej od żelaza na widmach EDS (rys. 5.2b) roztworów stałych typu BF-PFN.

Analiza EDS (rys. 5.3) wykonana dla ceramiki BFN12 potwierdziła zgodność zawartości składników wyjściowych ze stechiometrią składu.

5.3. Gęstość względna

Wysoka gęstość ceramiki multiferroikowej jest ważnym kryterium jej przydatności w różnych dziedzinach techniki i najprostszym kryterium optymalizacji doboru warunków wytwarzania. Wyznaczenie parametrów komórki elementarnej PFN12 pozwoliło na obliczenie gęstości rentgenowskiej PFN12 ($\rho_{\text{rentg}} = 8,457 \text{ g/cm}^3$), a następnie gęstości względnej (ρ_w) ceramiki PFN12 otrzymanej w różnych warunkach (tabela 5.1).

Z analizy danych zawartych w tabeli 5.1 wynikają następujące wnioski:

- niezależnie od metody syntezy ceramika PFN12 otrzymana metodą prasowania na gorąco HUP wykazuje zawsze większą gęstość od ceramiki spiekanej swobodnie FS;
- niezależnie od metody zagęszczania (FS, HUP) największą gęstość wykazuje ceramika PFN12 syntetyzowana metodą Ib, czyli metodą dwuetapową;
- ceramikę PFN12 syntetyzowaną techniką kalcynacji proszków (K) cechuje większa gęstość od ceramiki syntetyzowanej metodą spiekania wyprasek;
- mimo nanokrystalicznej struktury proszków PFN12 otrzymanych w metodach syntezy w fazie ciekłej, uzyskana w ten sposób ceramika ma stosunkowo

Tabela 5.1

Wpływ warunków wytwarzania na gęstość względną ceramiki PFN12

Sposób otrzymywania ceramiki PFN12	ρ_{eksp} [g/cm ³]	$\rho_w = \rho_{\text{rentg}} / \rho_{\text{eksp}} \cdot 100$ [%]
Synteza metodą Ia-W, zagęszczanie metodą FS	7,60	90,3
Synteza metodą Ia-K, zagęszczanie metodą FS	8,07	95,5
Synteza metodą Ia-W, zagęszczanie metodą HUP	8,14	96,2
Synteza metodą Ia-K, zagęszczanie metodą HUP	8,28	97,9
Synteza metodą Ib-K, zagęszczanie metodą FS	8,19	96,9
Synteza metodą Ib-K, zagęszczanie metodą HUP	8,28	97,9
Synteza metodą IIa, zagęszczanie metodą FS	7,88	93,2
Synteza metodą IIa, zagęszczanie metodą HUP	7,43	87,9
Synteza metodą IIb, zagęszczanie metodą FS	7,90	93,4
Synteza metodą IIc, zagęszczanie metodą FS	7,66	89,9

niską gęstość, co jest związane z łączeniem się nanoproszków w duże aglomeraty zawierające pory zamknięte.

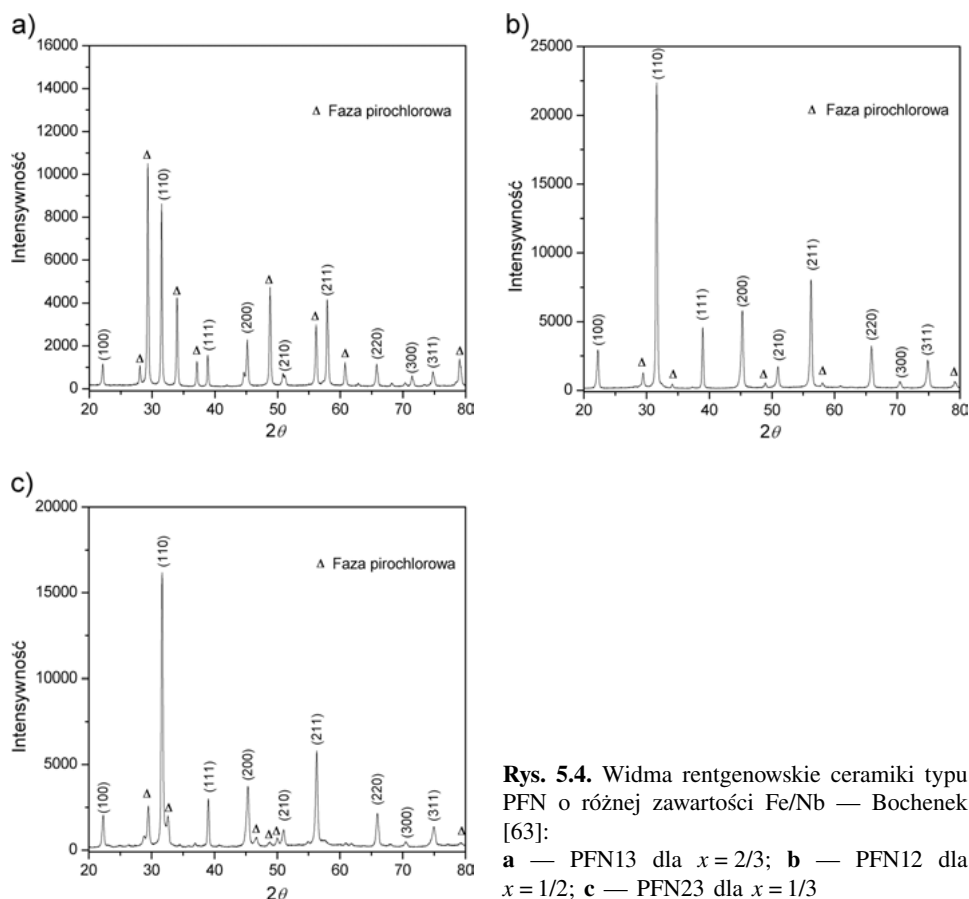
W celu otrzymania ceramiki PFN12 o wysokiej gęstości względnej należy syntetyzować ją ze złożonych tlenków (metoda Ib), przez kalcynację mieszaniny proszków (K), a następnie przeprowadzić zagęszczanie prasowaniem na gorąco (HUP).

5.4. Struktura krystaliczna ceramiki typu PFN

Istotne znaczenie dla pojawienia się stanu multiferroikowego w ceramice typu PFN ma jej struktura krystaliczna. Badano ją metodami XRD po każdym etapie technologicznym, a szczególnie po finalnym etapie spiekania ceramiki [np. 64—66]. Podczas syntezy, głównie w wyniku reakcji w fazie stałej, tworzą się współistniejące fazy o strukturze perowskitu i pirochloru o takim samym składzie chemicznym [67]. W niskich temperaturach syntetyzowania PFN przeważa faza o strukturze typu pirochloru. W wyniku obróbki termicznej w wysokich temperaturach (700—750°C) przez długi okres (ok. 3 h) struktura pirochloru przechodzi w strukturę typu perowskitu.

Z analizy rentgenowskiej wypływają wnioski, które między innymi posłużyły do optymalizacji warunków spiekania ceramiki PFN:

- Struktura krystaliczna i skład fazowy $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ zależą od stosunku koncentracji Fe/Nb (rys. 5.4); ceramika typu PFN otrzymana w wyniku syntetyzowania prostych tlenków (metoda Ia-FS) w temperaturze pokojowej ma

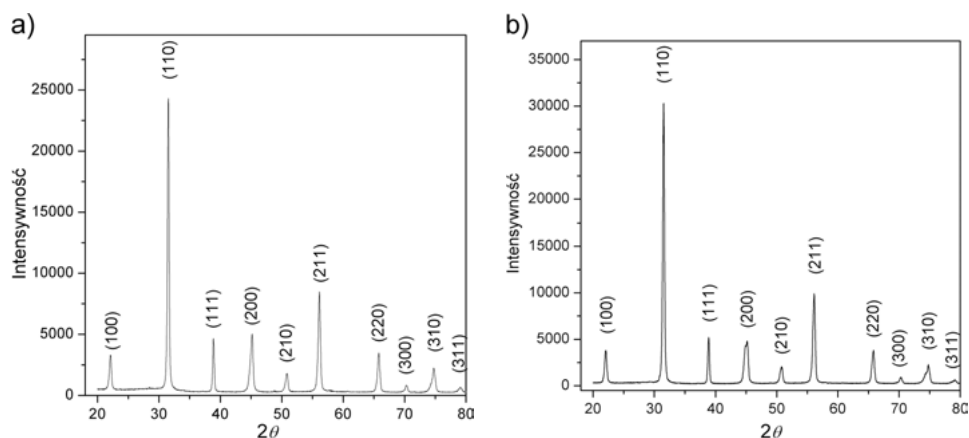


Rys. 5.4. Widma rentgenowskie ceramiki typu PFN o różnej zawartości Fe/Nb — Bochenek [63]:

a — PFN13 dla $x = 2/3$; **b** — PFN12 dla $x = 1/2$; **c** — PFN23 dla $x = 1/3$

strukturę tetragonalną i jest dwufazowa (oprócz ferroelektrycznej — perowskitowej fazy zawiera również niewielkie ilości nieferroelektrycznej fazy pirochlorowej); ilość fazy perowskitowej wynosi: dla PFN12 $F_{perow} = 93,4\%$, dla PFN23 $F_{perow} = 85,92\%$ i dla PFN13 $F_{perow} = 5,06\%$.

- Ceramika PFN12 syntetyzowana ze złożonych tlenków techniką kalcynacji (metoda Ib) w temperaturze pokojowej posiada strukturę tetragonalną (P4mm) i jest jednofazowa, zawierając tylko fazę perowskitową (rys. 5.5). Dla ceramiki PFN12 zagęszczanej metodą FS parametry sieciowe wynoszą: $a = 4,0140(6) \text{ \AA}$, $c = 4,029(2) \text{ \AA}$, $V = 64,91 [\text{ \AA}^3]$, natomiast dla prasowanej na gorąco HUP $a = 4,0169(7) \text{ \AA}$, $c = 4,034(1) \text{ \AA}$, $V = 65,09 [\text{ \AA}^3]$.
- Na strukturę krystaliczną ceramiki PFN12 zagęszczanej metodą FS silny wpływ wywiera temperatura syntezy FeNbO_4 . Czysta perowskitowa faza (JCPDS 032 — 0522) występuje tylko w składach PFN12 o najniższych temperaturach syntetyzowania FeNbO_4 (1000°C oraz 1050°C). Dla wyższych temperatur pojawia się niewielka ilość nieferroelektrycznej fazy pirochloro-



Rys. 5.5. Widmo rentgenowskie dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą Ib-K i zagęszczanej — Bochenek i in. [62]:

a — metodą spiekania swobodnego (FS), **b** — metodą prasowania na gorąco (HUP)

wej (jej ilość wzrasta ze wzrostem temperatury syntetyzowania FeNbO_4). W temperaturze pokojowej tak otrzymana ceramika PFN12 wykazuje strukturę tetragonalną. Parametry sieciowe zestawiono w tabeli 5.2.

- W temperaturze pokojowej domieszkowane składki PFN12 cechuje struktura krystaliczna zgodna z niedomieszkowanym PFN12 (struktura tetragonalna $P4mm$). W składach zawierających stront (PSFN), potas (PKFN) i lantan (PLFN) występują śladowe ilości fazy pirochlorowej. Parametry komórek elementarnych domieszkowanych składków różnią się nieznacznie (tabela 5.3).

Tabela 5.2

Parametry sieciowe komórki elementarnej ceramiki PFN12 — Bochenek i in. [76]

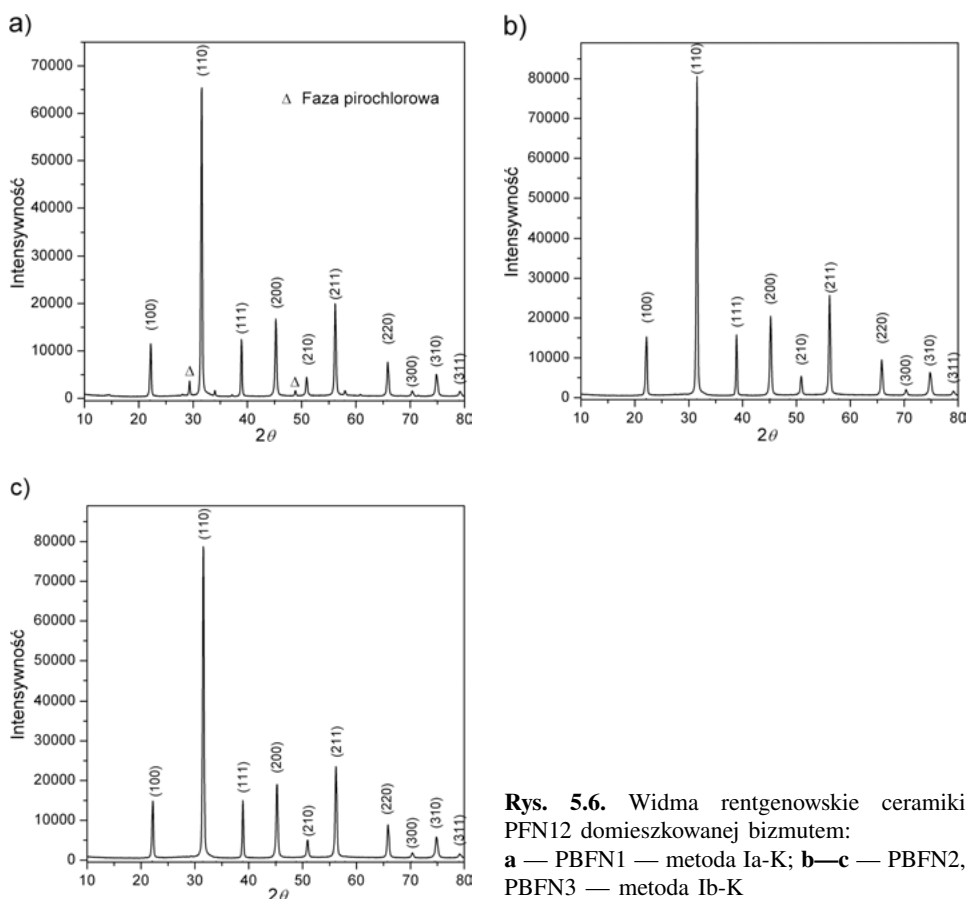
Parametr	PFN1	PFN2	PFN3	PFN4
Warunki syntezy FeNbO_4	1000°C/4 h	1050°C/4 h	1100°C/4 h	1150°C/4 h
a [Å]	4,0140(6)	4,0151(6)	4,0153(8)	4,0131(5)
c [Å]	4,0290(2)	4,0320(2)	4,0340(2)	4,0310(1)

Tabela 5.3

Parametry niedomieszkowanej i domieszkowanej ceramiki PFN12 — Bochenek i in. [74]

Parametr	PFN	PCFN	PSFN	PKFN	PMFN	PLFN
Domieszka	—	Cr_2O_3	SrCO_3	K_2CO_3	MnO_2	La_2O_3
a [Å]	4,0091	4,0162	4,0132	4,0135	4,0121	4,0119
c [Å]	4,0093	4,0082	4,0137	4,0024	4,0171	4,0083

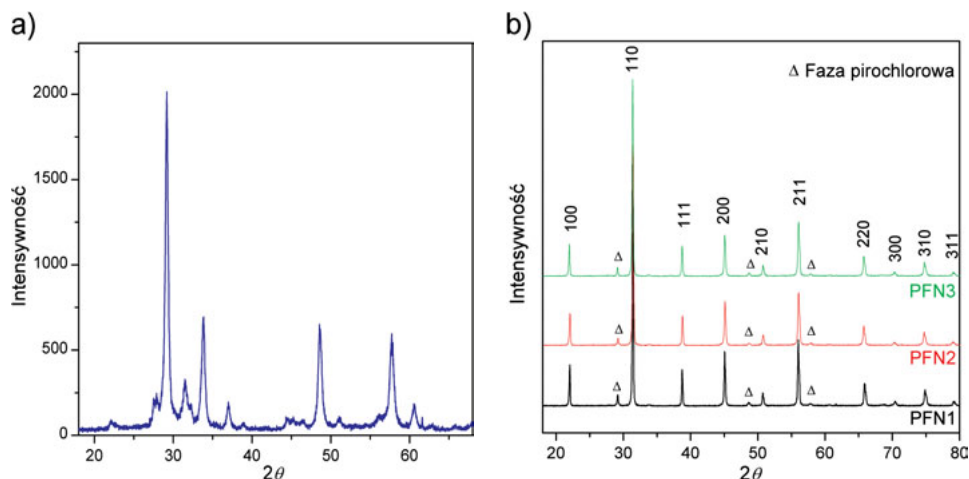
- W przypadku PFN12 z bizmutem (PBFN) metoda syntezy ma decydujący wpływ na strukturę krystaliczną. Jednoetapowa metoda syntetyzowania (Ia-K) sprzyja powstawaniu fazy pirochlorowej ($F_{perow} = 94,68\%$) — rys. 5.6a, natomiast metoda dwuetapowa (Ib-K) eliminuje ten niekorzystny proces (rys. 5.6b, c).



Rys. 5.6. Widma rentgenowskie ceramiki PFN12 domieszkowanej bizmutem:

a — PBFN1 — metoda Ia-K; **b—c** — PBFN2, PBFN3 — metoda Ib-K

- Ceramika PFN12 otrzymana z proszków syntetyzowanych metodą żoło-żelową (metoda IIa) jest dwufazowa (oprócz fazy perowskitowej, zawiera ok. 3,3% fazy pirochlorowej), a w temperaturze pokojowej ma strukturę tetragonalną. Rentgenogramy proszków PFN12 otrzymanych metodą IIc, po wypaleniu części organicznej (rys. 5.7a) oraz dla ceramiki PFN12 (rys. 5.7b) otrzymanej w różnych temperaturach spiekania: 1000°C (PFN1), 1050°C (PFN2), 1100°C (PFN3), przedstawiono na rys. 5.7. Perowskitowa struktura PFN12 wykształca się całkowicie po procesie spiekania (zagęszczania ceramiki). W temperaturze pokojowej materiał ten charakteryzuje się struk-

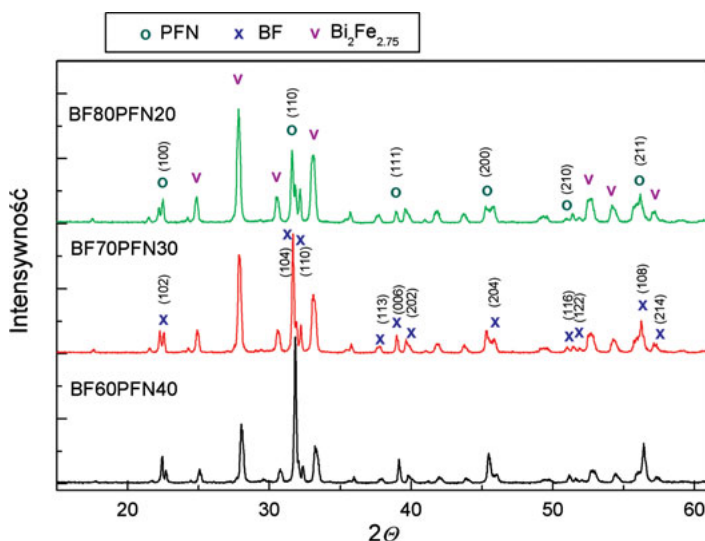


Rys. 5.7. Widma rentgenowskie dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą wytrącania z roztworu i zagęszczanej metodą FS — Bochenek [77]:

a — po wypaleniu części organicznej, **b** — otrzymanej w różnych temperaturach spiekania

turą tetragonalną, z niewielką ilością fazy pirochlorowej (dla PFN1 $F_{perow} = 95,02\%$, dla PFN2 $F_{perow} = 96,20\%$, natomiast dla PFN3 $F_{perow} = 94,88\%$).

- Ceramiczny proszek BFN12 w temperaturze pokojowej może mieć symetrię układu jednoskośnego [27] lub regularnego [32]. Dla proszków BFN12 najlepsze dopasowanie metodą Ritvela otrzymano dla wzorca (00-057-0771) (faza



Rys. 5.8. Widma rentgenowskie proszków roztworów stałych BF-PFN w temperaturze pokojowej

jednoskośna) o parametrach: $a = 4,0743 \text{ \AA}$, $b = 4,0388 \text{ \AA}$, $c = 2,8759 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,11^\circ$.

- Roztwory stałe BF-PFN w temperaturze pokojowej zawierają, oprócz dwóch faz podstawowych BiFeO_3 oraz $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$, również $\text{Bi}_2\text{Fe}_{2,75}$ wydzielony w procesie spiekania (rys. 5.8).

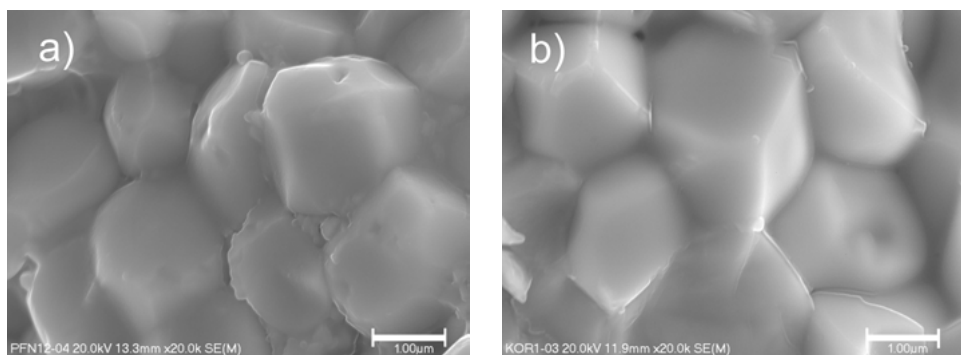
5.5. Mikrostruktura ceramiki typu PFN

Ceramika jest polikrystalicznym materiałem, w którym ziarna ukierunkowane są względem siebie pod różnymi kątami, wynoszącymi najczęściej od kilkunastu do kilkudziesięciu stopni (tzw. granice dużego kąta). Na granicy dwu ziarn może tworzyć się mikrostruktura przejściowa, nieodpowiadająca orientacji ani jednego, ani drugiego ziarna, z licznymi defektami. W obszarach tych grupują się także wszelkie zanieczyszczenia, w rezultacie czego granice ziarn mają wyższą wytrzymałość niż same ziarna, natomiast niższy potencjał elektrochemiczny (mniejszą odporność chemiczną). Łączna energia granic osiąga minimum w przypadku ziarn o kształcie (w przekroju) foremnych sześcioboków i prostoliniowych granicach. Ziarna o liczbie boków (w przekroju) mniejszej od sześciu mają granice wypukłe, a o liczbie boków większej od sześciu — granice wklęsłe [68].

Mikrostruktura, a więc rozmiary ziarn, ich formy geometryczne, upakowanie itd., w przypadku multiferroików ceramicznych decyduje w istotny sposób o sprzężeniu podukładów ferroelektrycznego i magnetycznego. Mikrostruktura zależy od składu chemicznego i warunków wytwarzania ceramiki (między innymi: od procesu technologicznego, rodzaju surowców, kinetyki przemian fazowych, warunków wzrostu ziarn, sposobu syntetyzowania proszków ceramicznych, czasu i sposobu ich zagęszczania itp.). Badania mikrostrukturalne SEM ceramiki typu PFN są badaniami podstawowymi, które biorąc za punkt wyjścia, można określić optymalne warunki technologiczne.

Mikrostrukturę analizowano, opierając się na badaniu powierzchni i przełamów ceramiki metodą SEM. Z analizy obrazów SEM wynikają następujące wnioski:

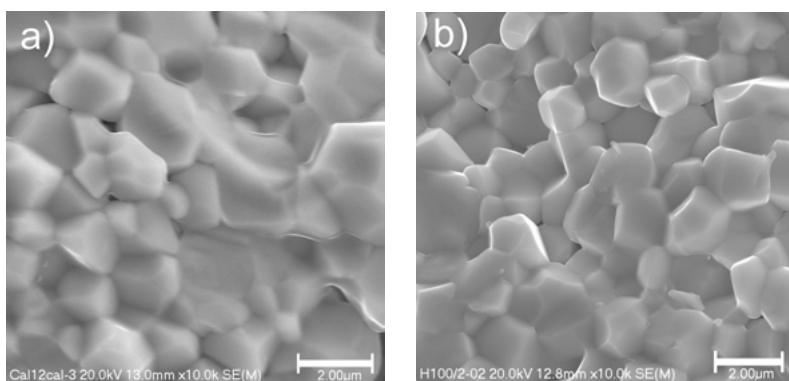
- Zastosowanie kalcynacji proszków (K) do syntezy PFN12 w fazie stałej (metoda Ia) wpływa korzystniej na mikrostrukturę próbek niż spiekanie wyprasek (W) — rys. 5.9. Przejawia się to w prawidłowym wzroście ziarn ceramiki (jej ziarna mają kształty graniaste).
- Przełamy ceramiki PFN12 otrzymanej w wyniku spiekania złożonych tlenków (metoda Ib), zagęszczanej metodą FS i metodą HUP, charakteryzują się zwartą, nieporowatą mikrostrukturą o gęsto upakowanym i dobrze wy-



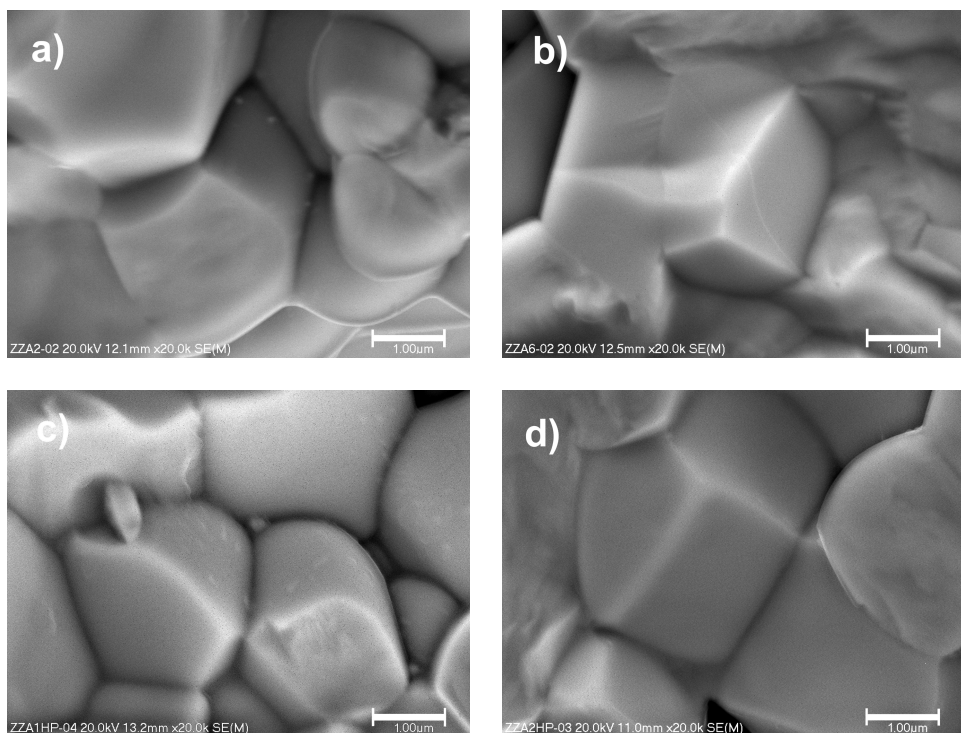
Rys. 5.9. Obrazy SEM przełamów ceramiki PFN12 otrzymanej:
a — metodą Ia-W i **b** — metodą Ia-K

kształconym ziarnie (rys. 5.10). Ceramika PFN12 otrzymana metodą prasowania na gorąco wykazuje większą jednorodność i mniejszy średni rozmiar ziarn ($\bar{d} \approx 1,33 \mu\text{m}$) w porównaniu z ceramiką otrzymaną swobodnym spiekaniem ($\bar{d} \approx 1,48 \mu\text{m}$).

- Ze wzrostem temperatury syntetyzowania FeNbO_4 następuje wzrost ziarn ceramiki PFN12 otrzymanej w technologii dwuetapowej syntezy (metoda Ib).
- Ceramika PFN12 otrzymana z proszku syntetyzowanego w fazie ciekłej (metoda IIa) charakteryzuje się zwartą budową. Ceramika spiekana swobodnie w niskiej temperaturze ($T_s = 1050^\circ\text{C}$) wykazuje małą jednorodność ziarn, znaczną porowatość i małą gęstość (rys. 5.11a). Podwyższenie temperatury spiekania ($T_s = 1100^\circ\text{C}$) sprzyja prawidłowemu wzrostowi ziarn, ujednolodnieniu mikrostruktury, zmniejszeniu porowatości i zwiększeniu gęstości (rys. 5.11b). Ceramika PFN12 otrzymana prasowaniem na gorąco (rys. 5.11c, d) jest gęściej upakowana, ma bardziej graniaste i jednorodne ziarna. Podwyż-



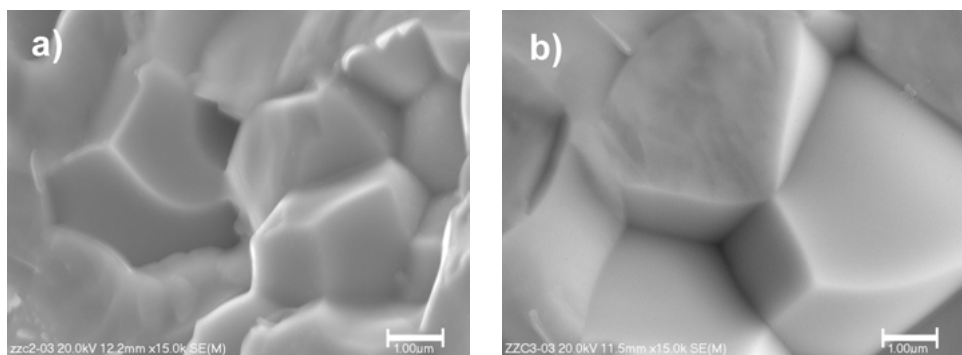
Rys. 5.10. Obrazy SEM przełamów ceramiki PFN12 syntetyzowanej ze złożonych tlenków (metoda Ib) i zagęszczanych **(a)** spiekaniem swobodnym lub **(b)** prasowaniem na gorąco — Bochenek i in. [62]



Rys. 5.11. Obrazy SEM przełamów ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą zolowo-żelową (metoda IIa) i zagęszczanej spiekaniem swobodnym FS (**a**, **b**) lub prasowaniem na gorąco HUP (**c**, **d**): **a** — (FS): 1050°C/2 h; **b** — (FS): 1100°C/2 h; **c** — (HUP): 1050°C/1 h/20 MPa; **d** — (HUP): 1100°C/1 h/20 MPa

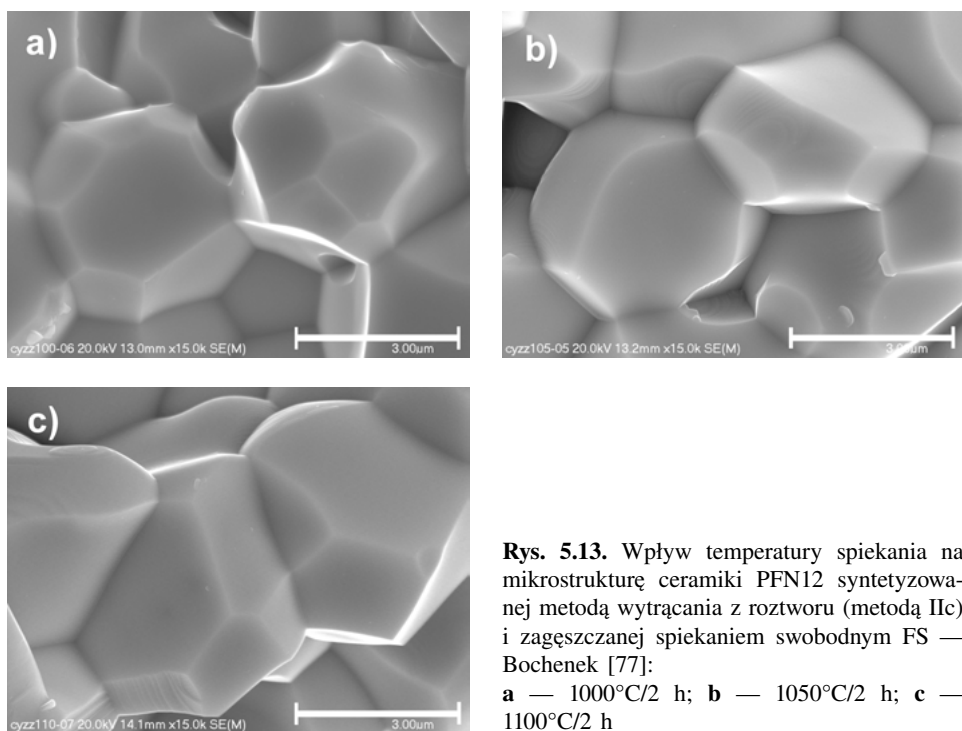
szenie temperatury prasowania na gorąco wywołuje podobne skutki, jak w przypadku swobodnego spiekania.

- W metodzie IIb wyższe temperatury spiekania wywołują zwiększenie jednorodności ziarn w całej objętości próbki PFN12, prawidłowy ich wzrost i zmniejszenie porowatości (rys. 5.12). Ceramika taka wykazuje tendencje do pękania przez ziarno, co świadczy o wysokiej wytrzymałości mechanicznej granic ziarn kosztem osłabienia wytrzymałości samego ziarna.
- W metodzie IIc optymalne warunki spiekania wykazuje próbka spiekana w warunkach 1050°C/2 h, co przejawia się w prawidłowo wykształconym ziarnie (rys. 5.13b). Niższa temperatura spiekania (1000°C, 2 h) nie zapewnia warunków do prawidłowego wykształcenia się ziarna (rys. 5.13a), natomiast wyższa temperatura spiekania (1100°C) wywołuje nadmierny rozrost ziarn (rys. 5.13c).
- Domieszkowanie ceramiki typu PFN12 wywołuje zmianę: średnich rozmiarów ziarn \bar{d} , jednorodności rozkładu ziarn i gęstości względnej w porównaniu z niedomieszkowaną ceramiką PFN (rys. 5.14). Średni rozmiar ziarn wynosi: dla PFN12 $\bar{d} = 1,56 \mu\text{m}$, dla PMFN $\bar{d} = 1,62 \mu\text{m}$, dla PSFN $\bar{d} = 1,67 \mu\text{m}$, dla



Rys. 5.12. Mikrostruktura ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą IIb i zagęszczanej spiekaniem swobodnym:

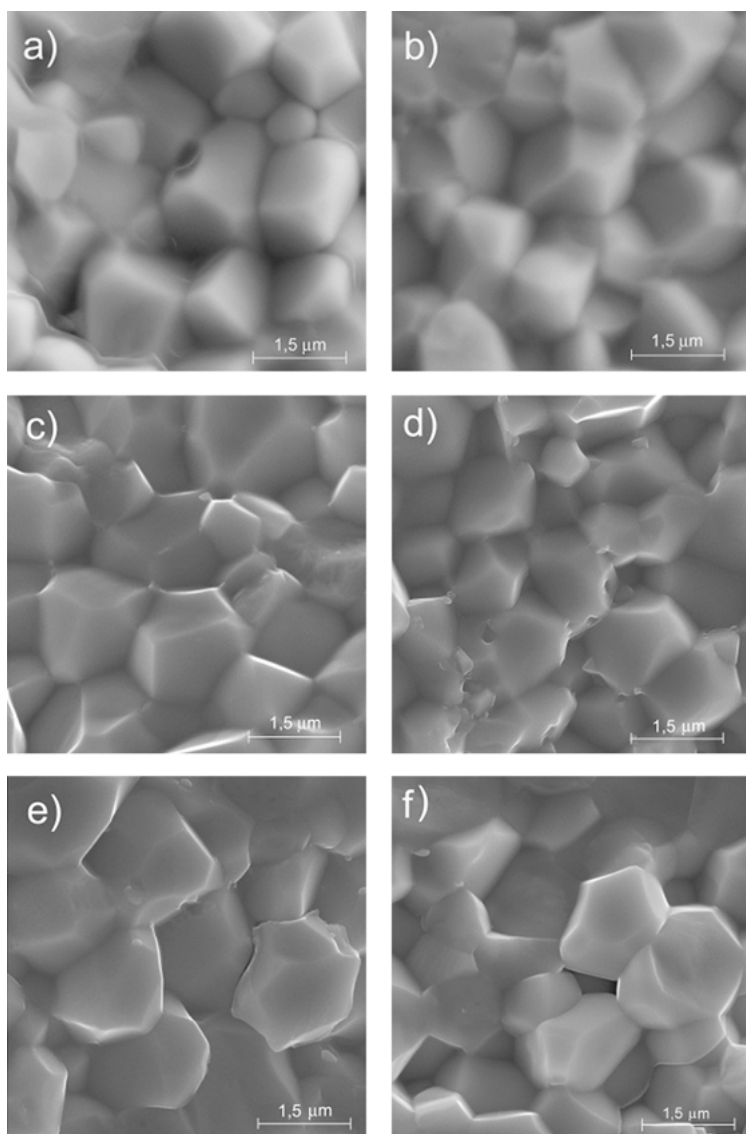
a — 1100°C/2 h; **b** — 1150°C/2 h



Rys. 5.13. Wpływ temperatury spiekania na mikrostrukturę ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą wytrącania z roztworu (metodą IIc) i zagęszczanej spiekaniem swobodnym FS — Bochenek [77]:

a — 1000°C/2 h; **b** — 1050°C/2 h; **c** — 1100°C/2 h

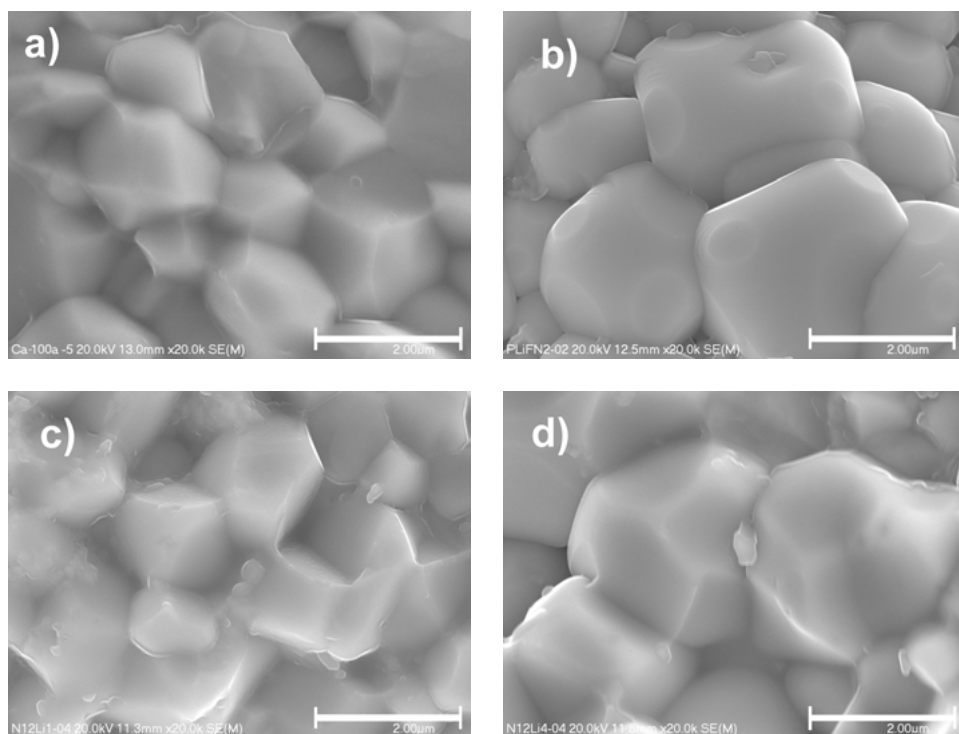
PLFN $\bar{d} = 1,45 \mu\text{m}$, dla PCFN $\bar{d} = 1,45 \mu\text{m}$ i dla PKFN $\bar{d} = 1,26 \mu\text{m}$. Kationy twardej domieszki o niższym stopniu utlenienia hamują wzrost ziarn ceramiki typu PFN w procesie spiekania wskutek małej rozpuszczalności takich kationów w sieci krystalicznej roztworu stałego. Ta część kationów twardej domieszki, która nie rozpuszcza się w sieci krystalicznej, gromadzi się na granicach ziarn, powstrzymując ich wzrost. Innym efektem obecności



Rys. 5.14. Obrazy SEM mikrostruktury przełamów domieszkowanej ceramiki typu PFN12 — Bochenek i in. [74]: **a** — PFN, **b** — PCFN, **c** — PSFN, **d** — PKFN, **e** — PMFN, **f** — PLFN

fazy wydzielonej na granicach ziarn jest wzrost powiązania sąsiadujących z sobą ziarn i wzrost wartości stałych sprężystych oraz wytrzymałości mechanicznej.

- Wpływ domieszki na mikrostrukturę zależy od jej koncentracji, a także od warunków wytwarzania ceramiki. Udowodniły to badania mikrostruktury ceramiki typu PFN12 domieszkowanej litem (rys. 5.15). Ze wzrostem tempera-

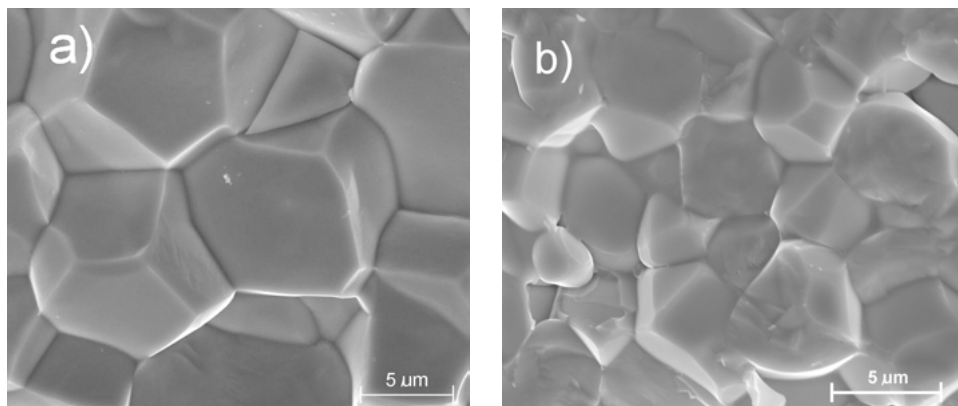


Rys. 5.15. Obrazy SEM przełamów ceramiki typu PFN niedomieszkowanej (**a**) i domieszkowanej 1%at. Li (**b**, **c**, **d**); **b** — metoda Ia-K ($T_{synt} = 800^{\circ}\text{C}$, $t_{synt} = 3$ h), **c** — metoda Ia-W ($T_{synt} = 950^{\circ}\text{C}$, $t_{synt} = 4$ h); **d** — metoda Ia-W (dwukrotne spiekanie: $950^{\circ}\text{C}/4$ h; $1050^{\circ}\text{C}/4$ h); zagęszczanie metodą FS ($T_s = 1125^{\circ}\text{C}$, $t_s = 2$ h)

tury swobodnego spiekania wzrastają średnie rozmiary ziarn, a maleje gęstość względna. Próbki wykazują pękanie przez ziarno, co świadczy o wysokiej wytrzymałości mechanicznej granic ziarn w stosunku do wytrzymałości samego ziarna. Wprowadzenie litu do PFN w ilości 1,5% i 2,0% zmienia skład granicy międzyziarnowej w sposób wywołujący równie wysoką wytrzymałość granic ziarn, jak i samych ziarn, ziarno zaś charakteryzuje się prawidłowym wzrostem. Ze wzrostem koncentracji domieszki Li wzrasta gęstość względna, maleje średni rozmiar ziarn i zmniejsza się wytrzymałość mechaniczna granic ziarn (świadczy o tym zanik pękania przez ziarno). Mikrostruktura ceramiki typu PFN syntetyzowanej dwuetapowo i domieszkowanej litem wykazuje stosunkowo duże ziarna o rozmiarach w granicach 3,2—5,5 μm .

- Proszki PFN12 otrzymane w wyniku mechanicznej aktywacji zostały poddane kalcynacji ($800^{\circ}\text{C}/3$ h w przypadku dwuetapowej metody oraz $850^{\circ}\text{C}/3$ h dla jednoetapowej metody). Mikrostrukturę takich ceramicznych próbek charakteryzuje znaczna niejednorodność ziarn w całej objętości, a ziarna mają

nieregularne krawędzie i kształty. Te nieprawidłowości są związane z kształtem i budową ziarn proszku otrzymanego po mieszaniu w wysoko-energetycznym młynie (rys. 5.16). Większa jednorodność i graniastość ziarn cechuje ceramikę PFN12 otrzymaną w technologii jednoetapowej; jej ziarna są duże (rys. 5.16a). Mniejsze ziarna, lecz o znacznie mniejszej jednorodności wykazuje ceramika otrzymana w technologii dwuetapowej (rys. 5.16b).

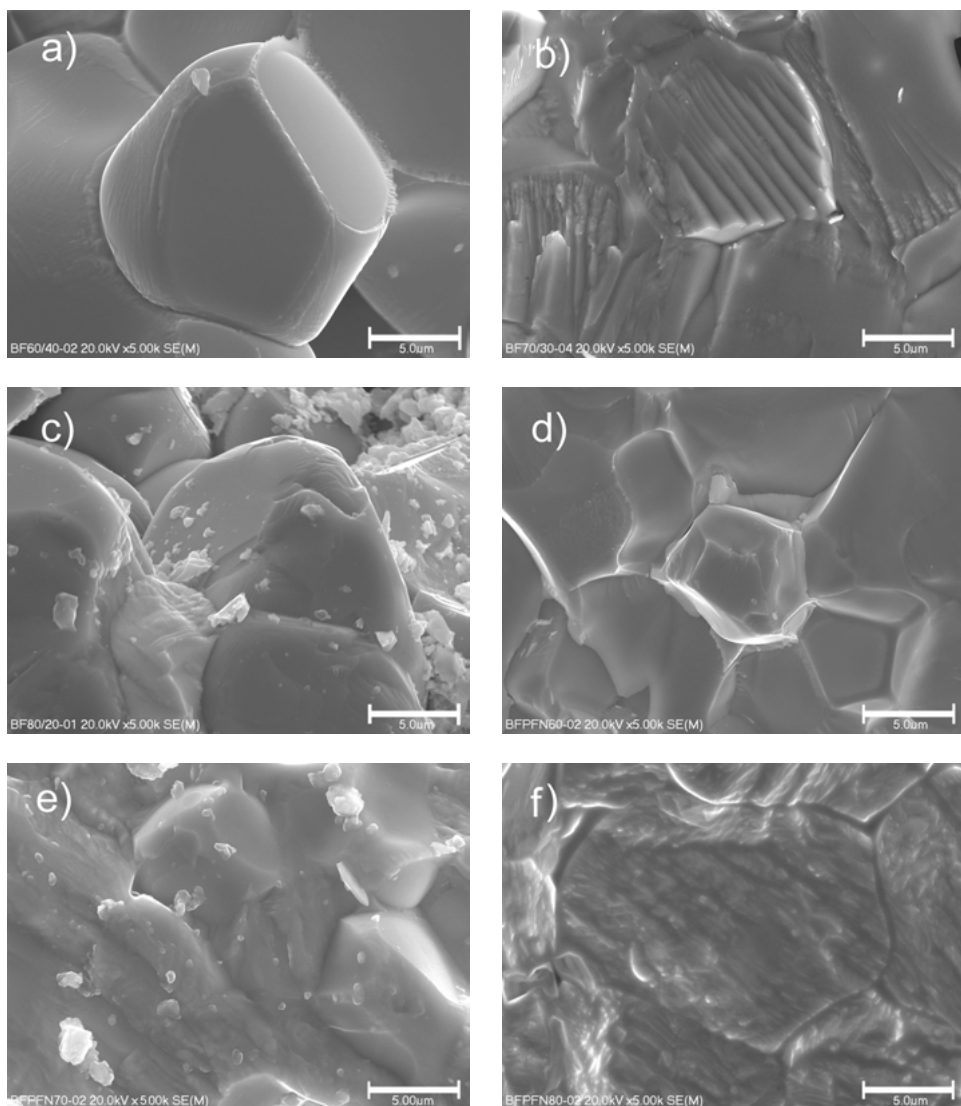


Rys. 5.16. Obrazy SEM przełamów ceramiki PFN12 otrzymanej w wyniku mechanicznej aktywacji mieszaniny proszków stanowiących tlenki:

a — proste, **b** — złożone

- W przypadku roztworów stałych $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ stwierdzono, że ze wzrostem koncentracji PFN12 mikrostruktura ceramiki staje się bardziej jednorodna, mniej porowata oraz charakteryzuje się lepiej wykształconymi ziarnami i większą gęstością (rys. 5.17). Ceramika otrzymana metodą prasowania na gorąco ma mniejsze ziarna w porównaniu z ceramiką spiekaną swobodnie. Wzrost temperatury spiekania zwiększa skurcz wyprasek (szczególnie składu o zawartości 80%BF-20%PFN), natomiast zbyt niska temperatura prowadzi do niejednorodnego spiekania w całej objętości próbki i niewielkiego skurczu (dużej porowatości próbek). Najbardziej optymalne dla wszystkich składów BF-PFN są następujące warunki technologiczne: w metodzie swobodnego spiekania (FS) $T_s = 1050^\circ\text{C}$, $t_s = 2$ h, natomiast w metodzie prasowania na gorąco (HUP) $T_s = 1000^\circ\text{C}$, $t_s = 1$ h, $p_s = 20$ MPa.

Otrzymane mikrostruktury przełamów roztworów stałych BF-PFN wskazują na mieszany charakter pęknięć (tzn. zarówno po granicach, jak i przez ziarna), co jest związane z istnieniem w materiale granic międzyziarnowych lub międzyfazowych. Mechanizmem odpowiedzialnym za występowanie zjawiska rozwoju pęknięć podkrytycznych jest efekt mostkowania, w którym ziarna mikrostruktury przeciwstawiają się rozszerzeniu pęknięcia (zwiększa się odporność na pękanie). Występowanie ziarn w roli mostków wynika z istnienia

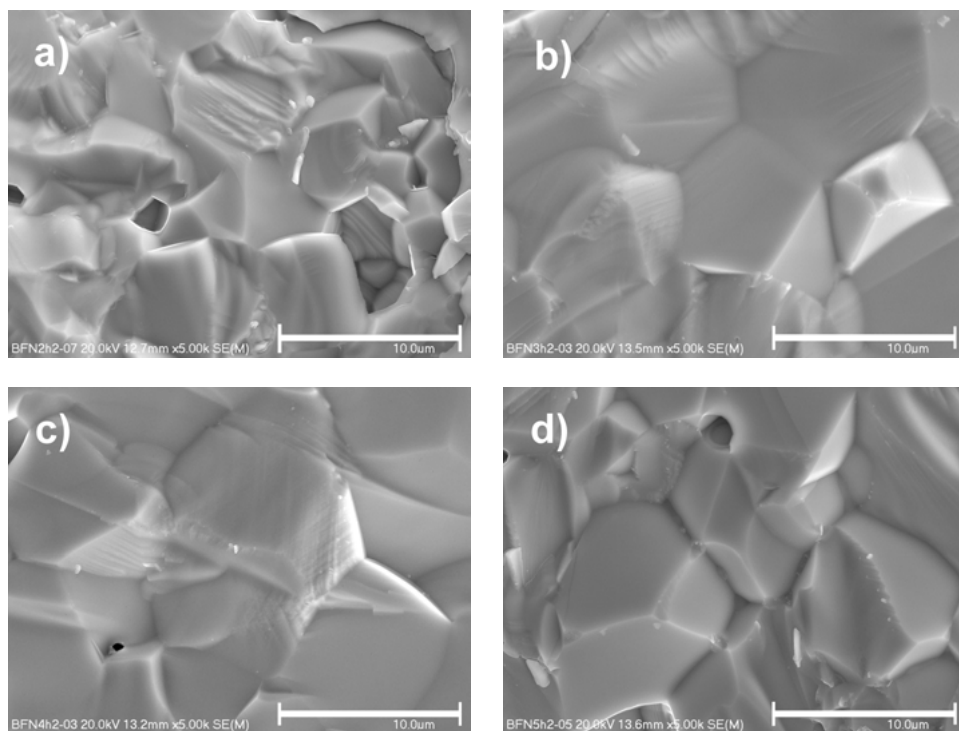


Rys. 5.17. Obrazy SEM mikrostruktury przekładu roztworów stałych BF-PFN otrzymanych swobodnym spiekaniem (a, b, c) lub prasowaniem na gorąco (d, e, f):

a, d — 60BF-40PFN; b, c — 70BF-30PFN; e, f — (80BF-20PFN) (pow. $\times 5$ tys.)

w materiale naprężeń resztkowych, które wpływają na ogólną wytrzymałość materiału i silnie korelują z parametrem mikrostruktury, jakim jest średnia wielkość ziarna w materiale ceramicznym. Jeżeli wielkość ziarn się zwiększa, to odporność na pękanie nieznacznie wzrasta [69].

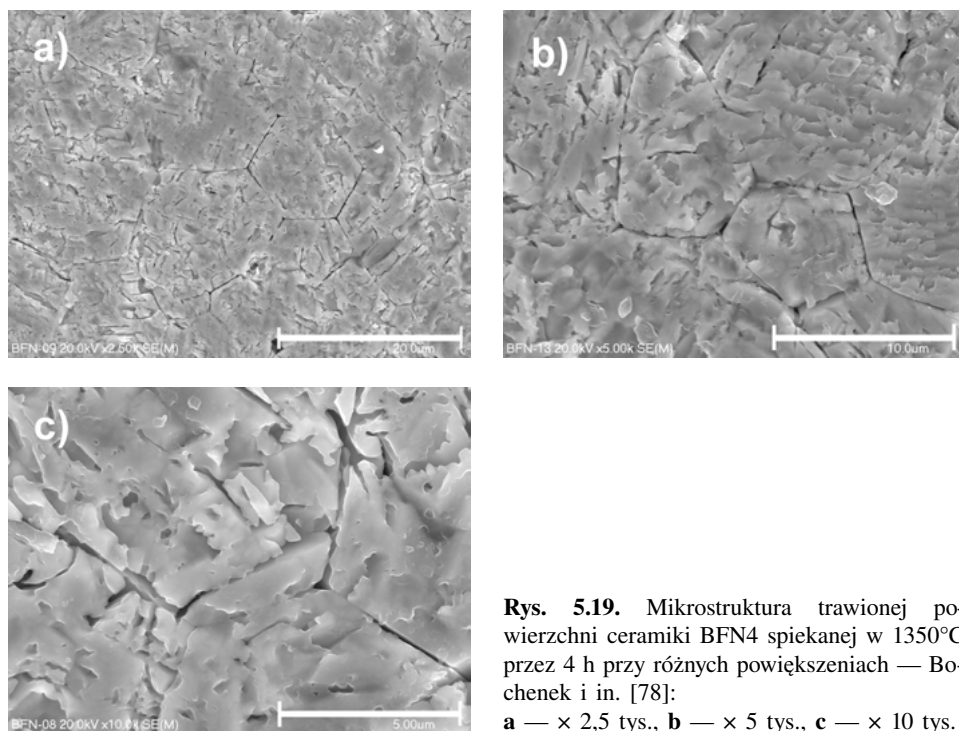
- Mikrostruktura ceramiki BFN12 charakteryzuje się zwartą budową i gęsto upakowanym ziarnem (rys. 5.18). Zwiększenie czasu spiekania wywołuje wzrost



Rys. 5.18. Wpływ czasu spiekania na mikrostrukturę ceramiki BFN12 — Bochenek i in. [78]:
a — $t_s = 2$ h, **b** — 3 h, **c** — 4 h, **d** — 5 h

ziarn ceramiki i ich niejednorodność (nierównomierny rozrost). Przełamy próbek dokonują się po granicy ziarn (mniejsza ilość fazy bezpostaciowej).

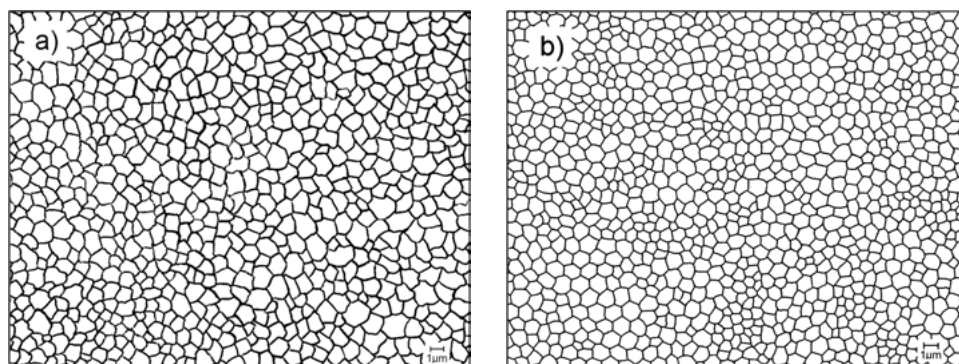
- Obrazy SEM trawionej powierzchni ceramiki BFN12 ujawniają dobrze widoczne granice ziarn mikrostruktury oraz częściowo wytrawione wnętrza ziarn (rys. 5.19).
- Średnie rozmiary ziarn określano za pomocą **analizy stereologicznej** obrazów powierzchni ceramicznych próbek, korzystając z systemu komputerowej analizy obrazu *Visilog4* (Zakład Badań Warstwy Wierzchniej, Katedra Materiałoznawstwa, Uniwersytet Śląski). Program *Visilog 4* mierzy ok. 20 parametrów, dzięki którym możliwa jest kompleksowa ocena stereologiczna mikrostruktury. Charakterystykę tę stanowią parametry integralne oraz rozkłady przestrzenne dowolnych parametrów, np. wielkość i kształt obiektów. Rozkłady są wynikiem analizy płaskich przekrojów ziarn oraz ich transformacji, do równoważnego układu kul, zgodnie z postulatem Bockstiegeła. Program wyznacza rozkłady statyczne i geometryczne, obrazujące udział objętościowy ziarn w różnych klasach wielkości oraz wskaźniki parametrów kształtu, miary niejednorodności kształtu, wielkości i rozmieszczenia obiektów [70]. Każdy z uzyskanych protokołów pomiarowych zawierał zestawione parametry



Rys. 5.19. Mikrostruktura trawionej powierzchni ceramiki BFN4 spiekanej w 1350°C przez 4 h przy różnych powiększeniach — Bochenek i in. [78]:

a — $\times 2,5$ tys., **b** — $\times 5$ tys., **c** — $\times 10$ tys.

statystyczne. Jako przykładowe zostaną przedstawione protokoły dla ceramiki PFN12 otrzymanej metodą Ib-K zagęszczanego metodą FS i HUP, według obrazów binarnych trawionych powierzchni próbek (rys. 5.20). W tabeli 5.4 (dla PFN12-FS) oraz w tabeli 5.5 (dla PFN12-HUP) zestawiono parametry statystyczne badanych obiektów analizowane na ich powierzchniach, natomiast w tabeli 5.6 zamieszczono ich parametry stereologiczne.



Rys. 5.20. Przykładowe obrazy binarne trawionych powierzchni ceramiki PFN12 wytworzonej metodami:

a — Ib-K(FS), **b** — Ib-K (HUP)

Tabela 5.4

**Parametry statystyczne badanych obiektów analizowane
na powierzchni ceramiki PFN12-FS**

X	$X_{\min.}$	X_{\max}	\bar{X}	$\sigma_{\bar{X}}$	ΣX
A_i [μm^2]	0,092	4,382	1,517	0,0156	3188,9
L_i [μm]	1,789	8,744	4,954	0,0261	10412,4
Y_i [μm]	0,114	2,714	1,435	0,009	3015,742
Z_i [μm]	0,171	2,857	1,490	0,0089	3131,8
$d_1 (Y_i, Z_i)$	0,515	2,629	1,462	0,0078	3073,8
$d_2 (A_i)$ [μm]	0,342	2,362	1,348	0,0073	2834,5
$d_3 (L_i)$ [μm]	0,569	2,783	1,577	0,0083	3314,4
$d (d_{1,2,3})$	0,516	2,591	1,463	0,0078	3074,2
$1/d$ [μm^{-1}]	0,386	1,940	0,734	0,0048	1541,9
α_i	1,351	3,772	1,561	0,0033	3281,9
β_i	1,020	1,358	1,080	0,0006	2269,2
δ_i	0,171	11,281	1,108	0,0017	2329,8
ξ_i	0,158	0,877	0,731	0,0017	1536,2
ζ_i	0,062	0,901	0,672	0,0022	1412,4

O b j a ś n i e n i a: i, j — indeksy kolejnych obiektów i kolejnych pól pomiarowych o powierzchni „a”; A — liczba wszystkich badanych obiektów N na badanej powierzchni A zglądu; L — względna długość granic badanych obiektów ($= 0,5\pi P_L$); d, d_1, d_2, d_3 — średnice przekrojów cząstek ($= \Sigma dN(d)/N$); $X_{\min.}, X_{\max}$ — wartość minimalna i maksymalna parametrów; \bar{X} — wartość średnia parametrów; $\sigma_{\bar{X}}$ — odchylenie standardowe parametrów; ΣX — suma wszystkich wartości; wskaźniki: α_i — równoosiowości ziarn ($\alpha_{sr} = D_m/d_2$); β_i — rozwinięcia linii granic ($\beta_{sr} = L_i/\pi d_i$); δ_i — wydłużenia ziarn ($\delta_{sr} = Z_i/Y_i$); ξ_i — kształtu ($\xi_{sr} = 4\pi A_i/L_i^2$); ζ_i — kształtu zmodyfikowany ($\zeta_{sr} = 16A_i^2/\pi L_i d_i^3$).

Tabela 5.5

**Parametry statystyczne badanych obiektów analizowane
na powierzchni ceramiki PFN12-HUP**

X	$X_{\min.}$	X_{\max}	\bar{X}	$\sigma_{\bar{X}}$	ΣX
A_i [μm^2]	0,256	2,425	1,246	0,0234	418,7
L_i [μm]	2,670	6,194	4,470	0,0413	1501,9
Y_i [μm]	0,387	2,226	1,337	0,015	449,382
Z_i [μm]	0,306	1,887	1,313	0,0146	441,3
$d_1 (Y_i, Z_i)$	0,767	1,863	1,325	0,0126	445,3
$d_2 (A_i)$ [μm]	0,571	1,757	1,239	0,0124	416,4
$d_3 (L_i)$ [μm]	0,850	1,972	1,423	0,0131	478,1
$d (d_{1,2,3})$	0,772	1,834	1,329	0,0126	446,6
$1/d$ [μm^{-1}]	0,545	1,296	0,779	0,0085	261,6
α_i	1,404	2,406	1,530	0,0051	514,0
β_i	1,034	1,219	1,072	0,0012	360,1
δ_i	0,229	3,584	1,015	0,0163	341,1
ξ_i	0,358	0,849	0,757	0,0033	254,2
ζ_i	0,232	0,833	0,704	0,0043	236,7

Tabela 5.6

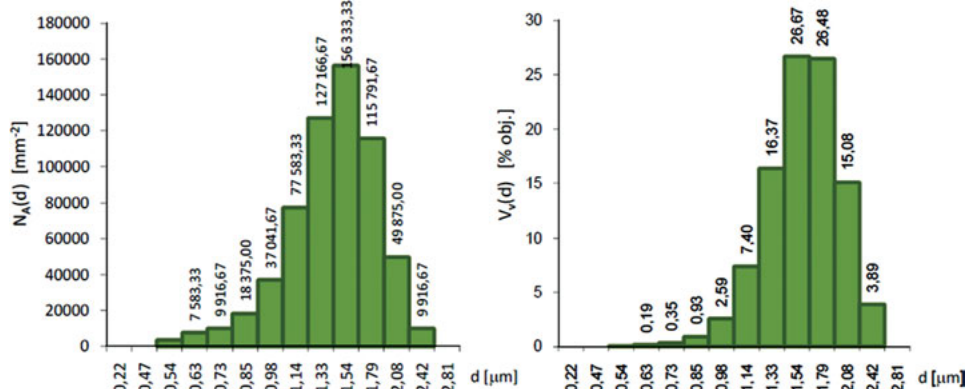
Zestaw parametrów stereologicznych dla analizowanych próbek ceramiki PFN12

Parametr	FS	HUP
N_A [1/mm ²]	613083,33	679009,13
L_A [mm ² /mm ³]	1518,48	1517,57
K_L [1/mm]	2536,82	2811,30
\bar{d} [μm]	1,48	1,33
$N_V \cdot 10^8$ [1/mm ²]	2,20	2,72
\bar{D} [μm]	2,79	2,50
Wskaźniki kształtu badanych obiektów		
S_V [mm ² /mm ³]	1933,39	1932,23
$K_V \cdot 10^6$ [1/mm ²]	3,85	4,27
α_{sr}	1,561	1,530
β_{sr}	1,080	1,072
δ_{sr}	1,108	1,015
ξ_{sr}	0,731	0,757
ζ_{sr}	0,672	0,704
Miary niejednorodności kształtów obiektów		
$v(\xi)$	0,1495	0,1110
$v(\zeta)$	0,1062	0,0801
$v(\delta)$	0,4843	0,2949
$v(\beta)$	0,0261	0,0202
Miary niejednorodności wielkości obiektów		
$v(d)$	0,2433	0,1741
$v(A)$	0,4721	0,3438
Dd	1,7718	1,3800

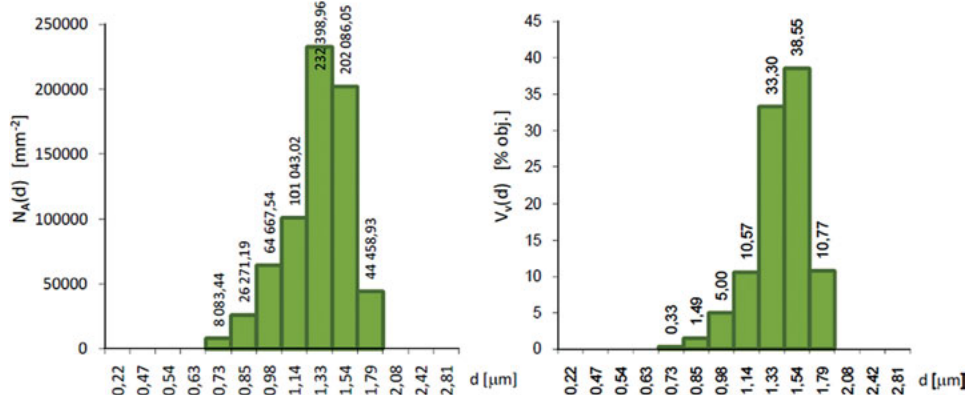
O b j a ś n i e n i a: wskaźniki kształtu badanych obiektów: α_{sr} — równoosiowości ziarn (D_m/d_2), β_{sr} — rozwinięcia linii granic ($L_i/\pi d_i$), δ_{sr} — wydłużenia ziarn (Z_i/Y_i), ξ_{sr} — kształtu ($4\pi A_i/L_i^2$), ζ_{sr} — kształtu zmodyfikowany ($16A_i^2/\pi L_i d_i^3$); miary niejednorodności kształtu obiektów: $v(\xi)$ — współczynnik zmienności kształtu ($=\sigma(\xi)/\xi_{sr}$), $v(\zeta)$ — zmodyfikowany współczynnik zmienności kształtu, $v(\delta)$ — współczynnik zmienności wydłużenia ziarn ($\sigma(\delta)/\delta_{sr}$), $v(\beta)$ — współczynnik zmienności rozwinięcia linii granic ($v(\beta)/\beta_{sr}$); miary niejednorodności wielkości obiektów: $v(d)$ — współczynnik zmienności średnic przekrojów ($\sigma(d)/d_{sr}$), $v(A)$ — współczynnik zmienności powierzchni przekroju ziarn ($\sigma(A_i)/A_{sr}$), Dd — współczynnik niejednorodności średnic przekrojów (d_{max}/d_{sr}).

Na podstawie uzyskanych wyników dla analizowanych próbek PFN12 sporządzono również histogramy rozkładów wielkości średnic przekrojów ziarn względem liczby obiektów (N_A) na 1 mm² (rys. 5.21 dla FS i rys. 5.22 dla HUP) oraz histogramy częstości i udziału objętościowego ziarn o wskaźniku kształtu ξ (rys. 5.23 dla FS i rys. 5.24 dla HUP).

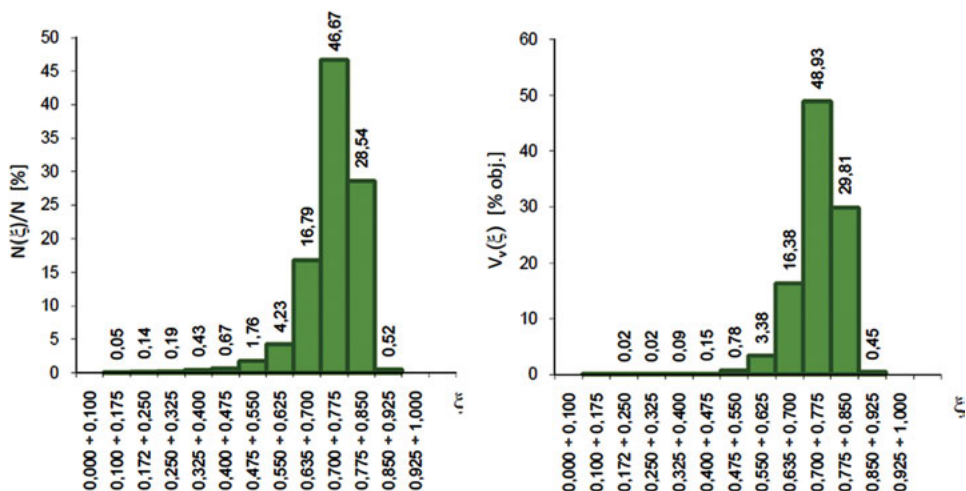
Dla PFN12-FS (rys. 5.21) największa liczba obiektów $N_A = 132189,71 \text{ mm}^{-2}$ przypada na ziarna o $d = 1,54 \text{ μm}$, natomiast największy udział objętościowy



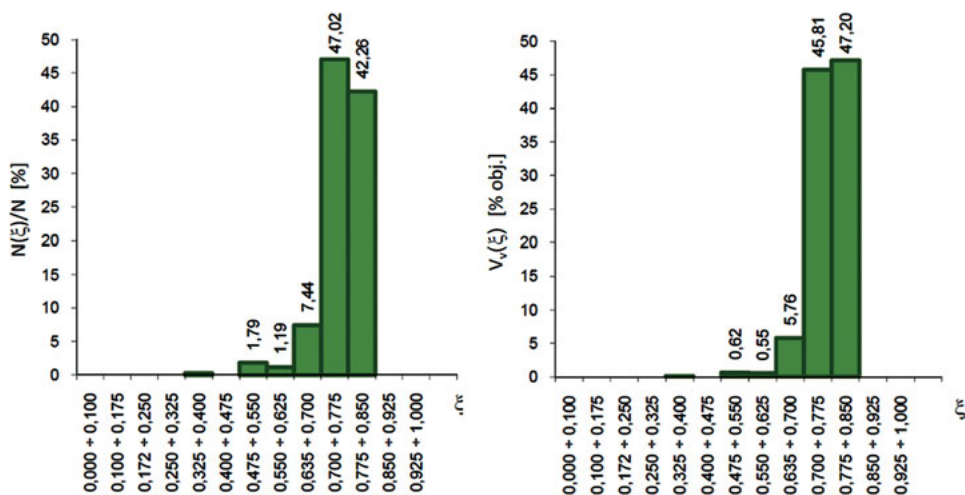
Rys. 5.21. Rozkład wielkości średnic przekrojów badanych obiektów dla próbki PFN12-FS



Rys. 5.22. Rozkład wielkości średnic przekrojów badanych obiektów dla próbki PFN12-HUP



Rys. 5.23. Częstość i udział objętościowy obiektów o wskaźniku kształtu ξ dla próbki PFN12-FS

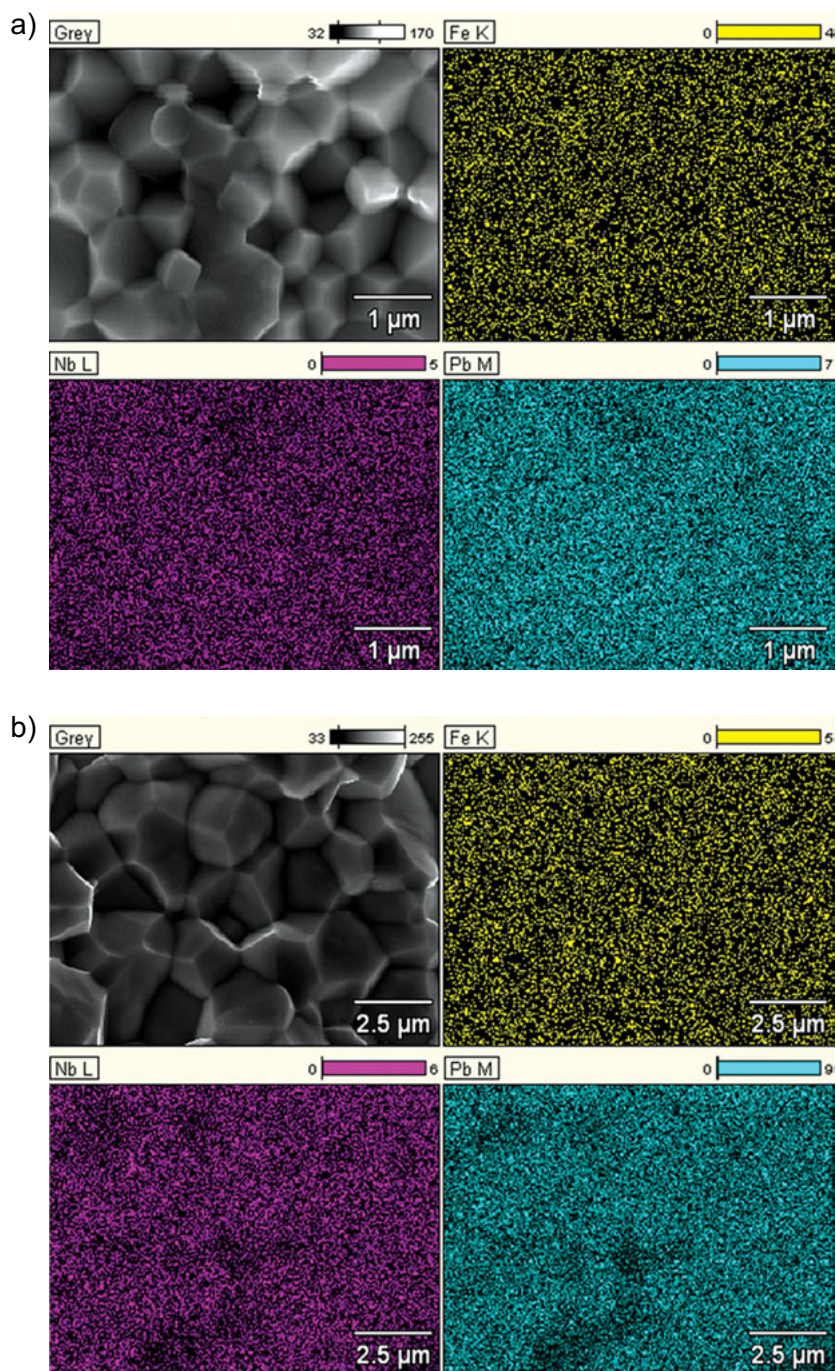


Rys. 5.24. Częstość i udział objętościowy obiektów o wskaźniku kształtu ξ dla próbki PFN12-HUP

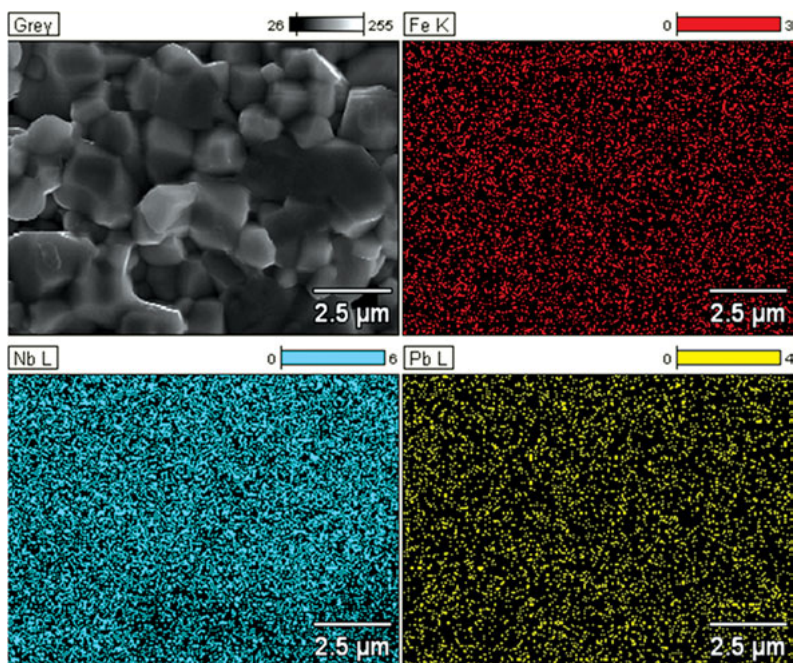
$V_v = 25,50\%$ — na ziarna o $d = 1,54 \mu\text{m}$. W przypadku PFN12-HUP (rys. 5.22) największa wartość $N_A = 149543,68 \text{ mm}^{-2}$ przypada na ziarna o $d = 1,30 \mu\text{m}$, a największy udział objętościowy $V_v = 25,19\%$ — na ziarna o $d = 1,58 \mu\text{m}$.

Wyznaczone wskaźniki kształtu wykazały, że metoda zagęszczania pod ciśnieniem pozwoliła uzyskać materiały ceramiczne o dobrze wykształconych graniastych ziarnach. Największy udział objętościowy, zarówno w przypadku próbek PFN12-FS, jak i PFN12-HUP, mają ziarna o współczynniku kształtu $0,700 \leq \xi \leq 0,850$, czyli o kształcie wielościanów.

Powierzchnia każdej ceramicznej próbki typu PFN była poddana badaniu homogeniczności rozkładu pierwiastków metodą EPMA, z zastosowaniem mikrosondy rentgenowskiej. Przykładowe mappingi (rys. 5.25 i 5.26) wykonane na losowo wybranej powierzchni próbek wykazały równomierne rozmieszczenie pierwiastków składowych PFN12 (ołowiu Pb, żelaza Fe oraz niobu Nb).



Rys. 5.25. Mapping dla ceramiki PFN12 otrzymanej metodą:
a — II-b, **b** — II-c



Rys. 5.26. Przykładowy mapping dla ceramiki PFN12 otrzymanej metodą Ib-K na losowo wybranej powierzchni przełamu mikrostruktury

5.6. Podsumowanie

- Warunki wytwarzania ceramiki wpływają bezpośrednio na gęstość, strukturę krystaliczną i mikrostrukturę ceramiki typu PFN, które decydują o jej późniejszych właściwościach elektrofizycznych i parametrach użytkowych. Ich odpowiedni dobór jest niezwykle istotny w przypadku multiferroików, które charakteryzują się podatnością na obecność defektów strukturalnych (wakanów kationowych i tlenowych) powstających podczas długotrwałego spiekania w wysokiej temperaturze [17]. Nadmierną generację defektów eliminowano, obniżając temperaturę (T_s) i czas spiekania (t_s).
- Parametry warunków technologicznych wywierające wpływ bezpośrednio na kinetykę spiekania i procesy dyfuzyjne zachodzące podczas wysokotemperaturowego spiekania, a pośrednio na właściwości ceramiki kontrolowano za pomocą badań derywatograficznych (DTA, TG), rentgenowskich (XRD), mikrostrukturalnych (SEM) oraz spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS, EPMA).

- Ceramikę typu PFN o optymalnej mikrostrukturze cechowała budowa drobnoziarnista, nieporowata, o gęsto upakowanym ziarnie. Ziarna takiej ceramiki były prawidłowo wykryształizowane, w kształcie graniastych figur, co zapewniało zminimalizowanie łącznej energii ich granic, zwiększając wytrzymałość wnętrza ziarna. Stosując odpowiednie metody syntezy i zachowując szczególną staranność przeprowadzonego procesu technologicznego, uzyskano optymalną mikrostrukturę ceramiki PFN12 z równomiernym rozmieszczeniem pierwiastków składowych w całej objętości próbek (EPMA). Ceramika taka jest jednofazowa (zawiera tylko fazę perowskitową) i wykazuje zgodność zawartości składników ze stechiometrią składu zakładanego, co potwierdzają badania EDS.
- Wśród składów ceramiki typu PFN optymalną mikrostrukturą charakteryzowały się próbki ceramiki PFN12 otrzymane metodą dwuetapowej syntezy w wyniku kalcynacji proszku (metoda Ib-K). Większą jednorodność i mniejszy średni rozmiar ziarn wykazuje ceramika PFN12 zagęszczana prasowaniem na gorąco HUP. Mniejsze i bardziej graniaste ziarna takiej ceramiki decydują o jej większej gęstości i mniejszej porowatości w porównaniu z gęstością ceramiki zagęszczanej metodą FS.
- Badania wpływu warunków i metody spiekania ceramiki PFN12 na poszerzenie refleksów rentgenowskich dowiodły, że bardziej graniaste ziarna wykazują mniejsze naprężenia mechaniczne, a stopień ich zdefektowania jest mniejszy.
- Wprowadzenie domieszki chromu i potasu do PFN zmniejsza średni rozmiar ziarn ceramiki, natomiast domieszka manganu i strontu go zwiększają. W przypadku domieszkowania PFN12 manganem, mimo zwiększenia średniego rozmiaru ziarn, domieszka ta porządkuje mikrostrukturę, co objawia się zwiększeniem jednorodności ziarn w całej objętości próbki, wpływając pozytywnie na poprawienie i zwiększenie stabilności parametrów ceramiki.

6

Właściwości ferroelektryczne ceramiki typu PFN

6.1. Wprowadzenie

Ferroelektryki wykazują spontaniczną polaryzację, której kierunek można zmienić zewnętrznym polem elektrycznym. Wskutek tego, a także z uwagi na występowanie spontanicznie spolaryzowanych obszarów (domen) ferroelektryki mają bardzo dużą przenikalność elektryczną (ϵ). Polaryzacja spontaniczna w ferroelektrykach występuje w pewnym przedziale temperatur. Temperatura, w której polaryzacja ta zanika, jest nazywana temperaturą Curie (T_C); powyżej tej temperatury ruchy cieplne niszczą uporządkowanie dipoli. W temperaturze Curie zachodzi tzw. przemiana fazowa z uporządkowanej fazy ferroelektrycznej w nieuporządkowaną fazę paraelektryczną, co jest charakterystyczne dla ferroelektryków.

Polikrystaliczny materiał ferroelektryczny jest dielektrykiem niejednorodnym. Dzięki gromadzeniu się ładunków elektrycznych na powierzchniach rozdziału (granice domen, granice krystalitów i fazy szkliste) występuje polaryzacja międzywarstwowa, która przebiega do momentu gromadzenia się ładunku na powierzchni rozdziału. Z domenową reorientacją jest związany mechanizm zarodkowania domen i ich wzrostu w kierunku działania pola elektrycznego.

Podstawowym kryterium eksperymentalnym wystąpienia w próbkach stanu ferroelektrycznego jest możliwość otrzymania pętli histerezy dielektrycznej. Do badania zjawiska histerezy dielektrycznej wykorzystano zasilacz wysokiego napięcia HEOPS-5B6. Otrzymane pętle histerezy w postaci danych zostały zarejestrowane za pomocą programu komputerowego napisanego w środowisku LAB-View i przetwornikowej karty A/D, D/A.

Równie ważnymi kryteriami eksperymentalnymi stanu ferroelektrycznego jest obecność charakterystycznych anomalii na temperaturowych przebiegach zależności przenikalności elektrycznej (ϵ), tangensa kąta strat dielektrycznych ($\tan\delta$) oraz przewodnictwa elektrycznego (σ).

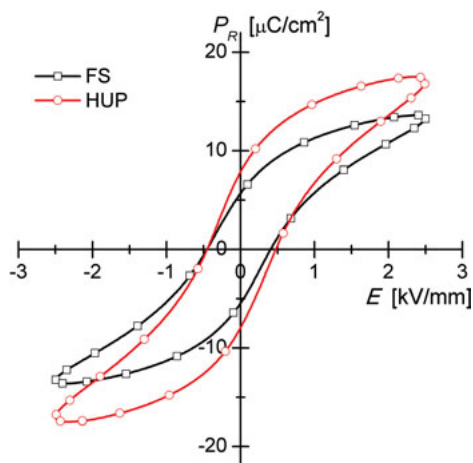
W literaturze badania właściwości ferroelektrycznych (szczególnie właściwości dielektrycznych) ceramiki typu PFN są najbardziej rozpowszechnionymi i podstawowymi badaniami tych materiałów. Jednak do tej pory prowadzono niewiele kompleksowych i wszechstronnych badań wpływu poszczególnych czynników (technologia, modyfikowanie i domieszkowanie składu) na właściwości PFN [np. 15, 71—73]. Całościowe badania wpływu wymienionych czynników na właściwości ceramiki typu PFN oraz materiałów otrzymanych na jej bazie zostały przedstawione w licznych publikacjach autora niniejszej pracy [np. 62, 74—78]; ich rezultaty zostaną w skrócie zaprezentowane w dalszej części monografii.

Temperaturowe pomiary właściwości dielektrycznych przeprowadzono na mostku pojemności typu QuadTech 1920 Precision LCR Meter, z prędkością grzania $0,5^\circ/\text{min}$, przy różnych częstotliwościach pola pomiarowego ν (od 0,02 kHz do 1 MHz), natomiast temperaturowe badania stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego — w zakresie temperatur 20—180°C, stosując pA meter (Tesla multimeter BM518).

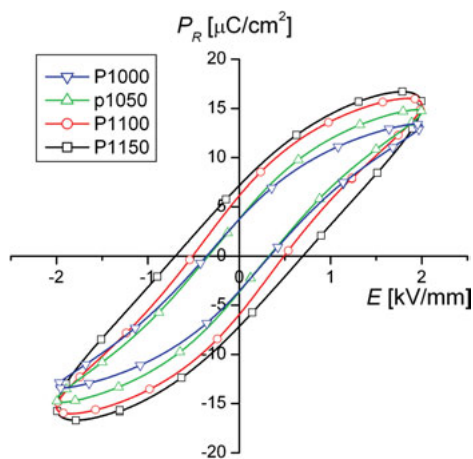
6.2. Procesy przepolaryzowania

Z analizy ferroelektrycznych pętli histerezy ceramiki typu PFN12 otrzymanej różnymi technologiami wynikają następujące wnioski:

- Ceramikę PFN12 otrzymywaną metodą Ib, w temperaturze pokojowej i przy częstotliwości pola pomiarowego $\nu = 1$ Hz, cechuje wąska pętla histerezy, co oznacza, że jest ona słabo polaryzowalna (rys. 6.1). Ceramika taka zagęszczana metodą swobodnego spiekania (FS) wykazuje niższe wartości polaryzacji resztkowej ($P_r = 11,10 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) oraz mniejszą wartość pola koercji ($E_c = 0,43 \text{ kV}/\text{mm}$) w porównaniu z ceramiką zagęszczaną metodą prasowania na gorąco HUP ($P_r = 13,70 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ i $E_c = 0,46 \text{ kV}/\text{mm}$). Ceramikę spiekaną swobodnie charakteryzuje większy stopień nasycenia pętli histerezy w polu $2,5 \text{ kV}/\text{mm}$ [62].
- W przypadku dwuetapowej syntezy PFN12 (metoda Ib) na kształt i parametry pętli histerezy dielektrycznej wpływają warunki syntezy FeNbO_4 (rys. 6.2). Wyższe temperatury syntetyzowania zwiększają polaryzację maksymalną i prowadzą do utraty nasycenia pętli w stosunkowo niskim polu $2,0 \text{ kV}/\text{mm}$ ($\nu = 1$ Hz) [76].

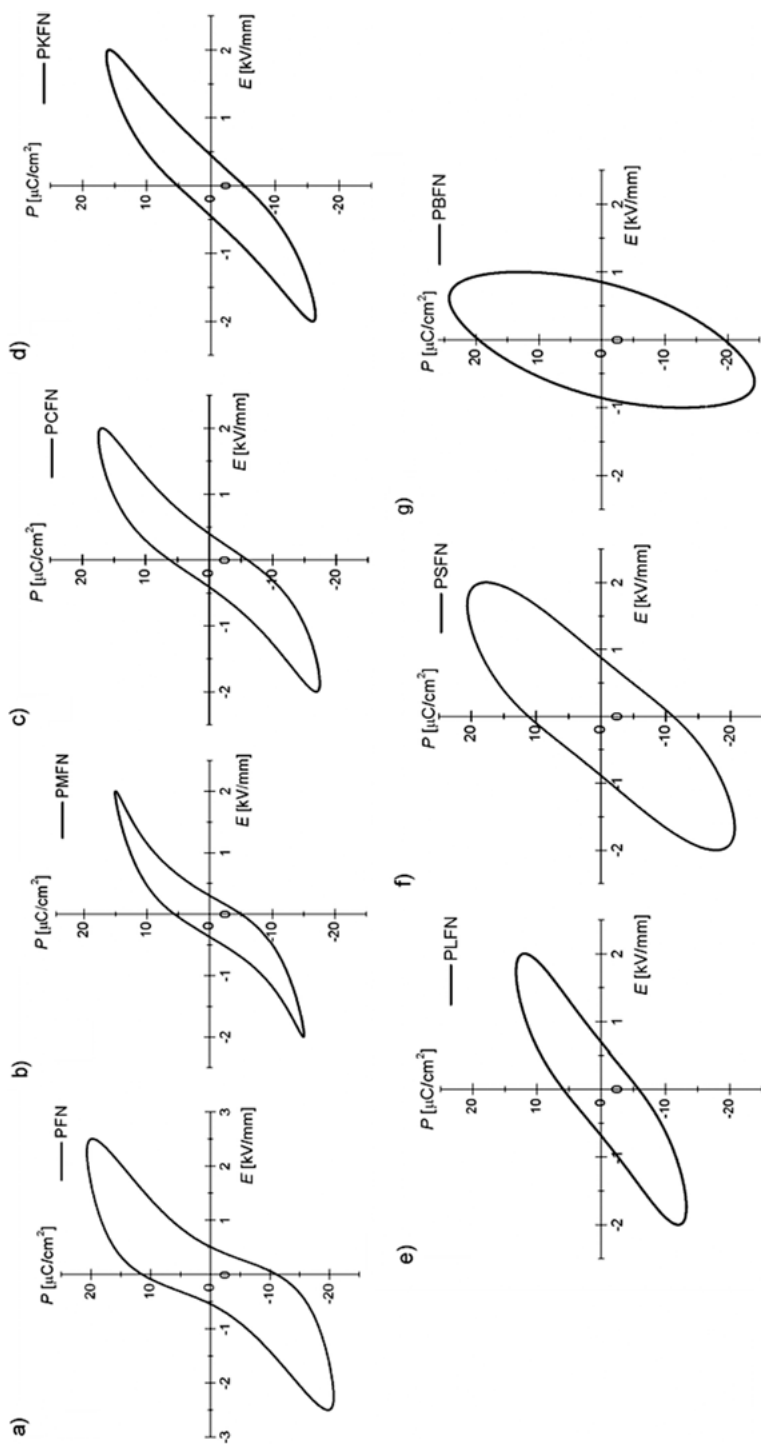


Rys. 6.1. Pętla histerezy dielektrycznej dla ceramiki PFN12 otrzymanej metodą Ib i zagęszczanej metodą FS i HUP — Bochenek i in. [62]

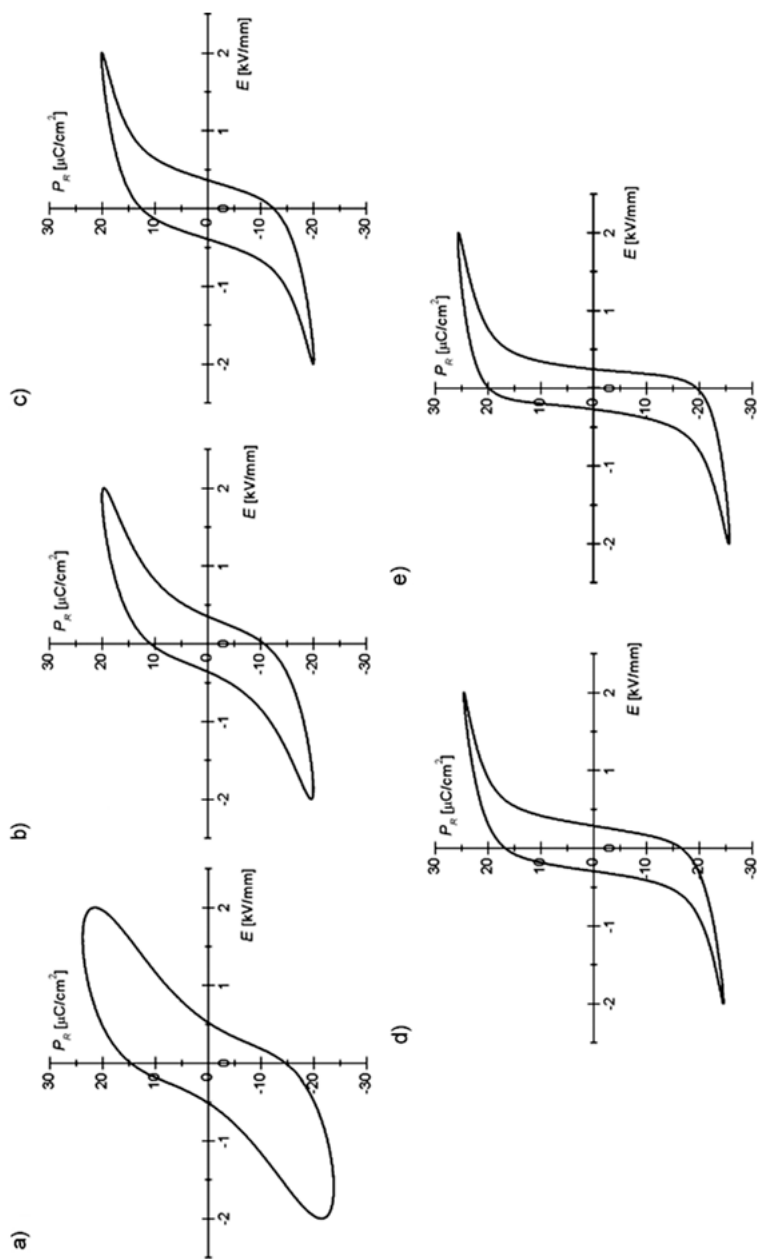


Rys. 6.2. Wpływ warunków syntezy FeNbO_4 na pętle histerezy dielektrycznej ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą Ib i zagęszczanej metodą FS — Bochenek i in. [76]: PFN1 — 1000°C; PFN2 — 1050°C; PFN3 — 1100°C; PFN4 — 1150°C

- Zbyt wysokie przewodnictwo elektryczne, w temperaturze pokojowej, ceramiki PFN12 otrzymanej metodą Ia nie pozwoliło na uzyskanie pętli histerezy dielektrycznej w możliwym do zastosowania polu elektrycznym.
- PFN12 domieszkowane jonami o dużych promieniach jonowych, a więc np.: potasem (PKFN), lantanem (PLFN), wykazują brak nasycenia pętli histerezy dielektrycznej. W przypadku PFN12 domieszkowanego jonami o małych promieniach jonowych zewnętrzne pole przepolaryzowujące E_- o amplitudzie 2,0 kV/mm wywołuje nasycenie pętli histerezy dielektrycznej. Domieszkowane składki PFN12 ustawione w kolejności: PMFN, PCFN, PKFN, PLFN, PSFN, PBFN, wykazują stopniowy zanik ferroelektrycznej pętli histerezy (rys. 6.3). Pętla histerezy dla PFN12 z domieszką bizmutu (PBFN) jest charakterystyczna dla półprzewodnikowego ferroelektryka ze stratami [74].
- Kształt i parametry pętli histerezy dielektrycznej ceramiki PFN12 zmieniają się ze wzrostem koncentracji domieszki litu Li^+ (rys. 6.4). Zwiększa się nasycenie pętli histerezy oraz wartość polaryzacji spontanicznej (P_s) i resztkowej (P_r), przy jednoczesnym zmniejszaniu się wartości pola koercji (E_c) — pętle histerezy ulegają zwężeniu [75].



Rys. 6.3. Wpływ domieszek na pętle histerezy dielektrycznej ceramiki typu PFN12 — Bochenek i in. [74]:
a — PFN, **b** — PMMFN, **c** — PCFN, **d** — PKFN, **e** — PLFN, **f** — PSFN, **g** — PBFN



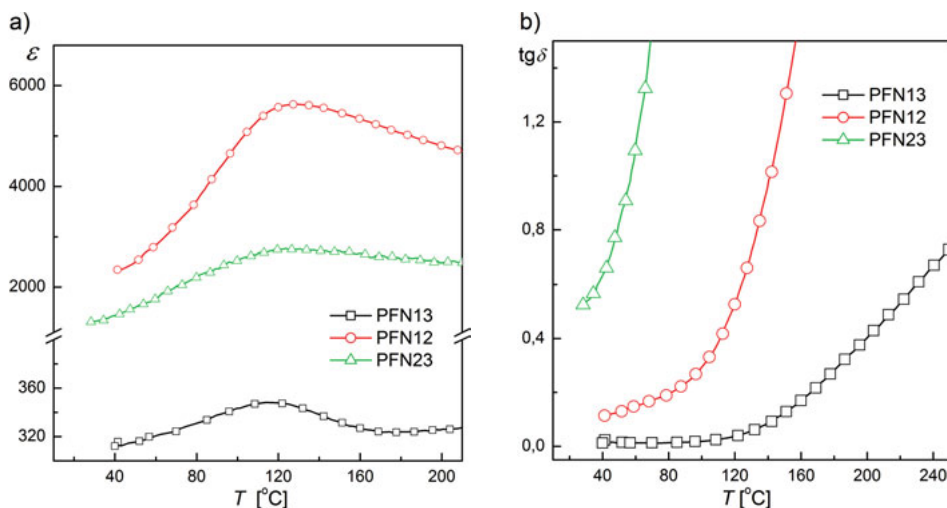
Rys. 6.4. Wpływ domieszki litu w ceramice typu PFN12 na pętle histerezy dielektrycznej — Bochenek i in. [75]:
a — PFM, **b** — $\text{PLi}_{0.3}\text{FN}$, **c** — $\text{PLi}_{1.0}\text{FN}$, **d** — $\text{PLi}_{1.5}\text{FN}$, **e** — $\text{PLi}_{2.0}\text{FN}$

6.3. Przenikalność elektryczna i tangens kąta strat dielektrycznych

Od warunków wytwarzania ceramiki PFN zależą jej właściwości dielektryczne i inne właściwości fizyczne, w tym: ε_r , ε_m — przenikalność elektryczna w T_r i $T_m \approx T_{CE}$; T_m — temperatura, w której funkcja $\varepsilon(T)$ osiąga maksimum; $(\text{tg}\delta)_{T_r}$, $(\text{tg}\delta)_{T_m}$ — tangens kąta strat dielektrycznych w T_r i T_m ; ρ_{DC} — opór elektryczny właściwy w T_r i T_m ; σ_{DC} — przewodnictwo elektryczne właściwe w T_r i T_m ; ρ_{eksp} — gęstość eksperymentalna; $\rho_{\text{eksp}}/\rho_{\text{teor}}$ — gęstość względna; E_a — energia aktywacji przewodnictwa elektrycznego.

Kompleksowe badania tych parametrów oraz charakterystyk $\varepsilon(T)$, $\text{tg}\delta(T)$ i $\rho_{DC}(T)$ zostały omówione w wielu publikacjach autora niniejszej pracy [np.: 62, 74—75, 77]. W rozdziale tym ograniczono się do wskazania dielektrycznych kryteriów wystąpienia w PFN stanu ferroelektrycznego, tzn. maksimum $\varepsilon(T)$ w $T_m \approx T_{CE}$ i tzw. garbu Zwirgłba [79] w $T < T_m$ w przebiegu $\text{tg}\delta(T)$. Główne rezultaty badań w tym zakresie przedstawiają się następująco:

- PFN12 syntetyzowaną metodą Ia-W cechują wysokie wartości ε (rys. 6.5a), natomiast dla ceramiki PFN23 wartości ε są ponad dwa razy niższe od ε dla składu PFN12 w całym obszarze pomiarowym. Najniższymi wartościami ε oraz najniższą T_m charakteryzuje się PFN13. Straty dielektryczne ceramiki PFN syntetyzowane metodą Ia-W są wysokie (rys. 6.5b). Największe wartości $\text{tg}\delta$ cechują ceramikę PFN23, najmniejsze — ceramikę PFN13, a cerami-



Rys. 6.5. Zmiany $\varepsilon(T)$ (a) i $\text{tg}\delta(T)$ (b) dla ceramiki $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ o różnej zawartości Fe/Nb otrzymanej metodą Ia-W — Bochenek i in. [82]: PFN13 dla $x = 2/3$; PFN12 dla $x = 1/2$; PFN23 dla $x = 1/3$

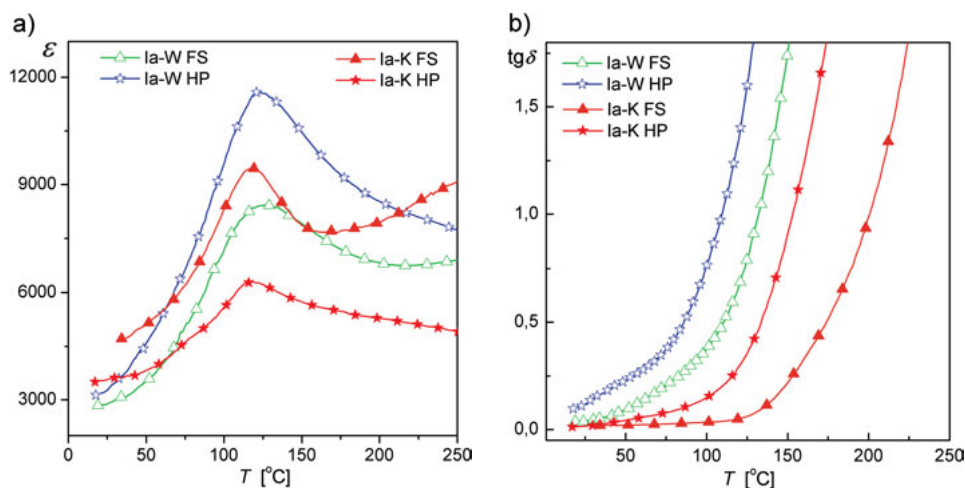
ka PFN12 wykazuje wartości pośrednie. Wraz ze wzrostem zawartości żelaza w ceramice $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ straty dielektryczne wzrastają. Optymalne parametry dielektryczne wśród składów $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ ma ceramika PFN12 (tabela 6.1) [46, 80].

Tabela 6.1

Zestawienie parametrów badanych składów ceramiki typu PFN (cykl grzania) — Bochenek i in. [80]

Parametr	PFN13	PFN12	PFN23
Fe / Nb	1/3 / 2/3	1/2 / 1/2	2/3 / 1/3
T_m [°C]	118	127	123
ε_r	300	1740	1160
$(\text{tg}\delta)T_r$	0,012	0,075	0,488
ε_m	350	5620	2745
$(\text{tg}\delta)T_m$	0,034	0,650	10,94

- Wpływ metody syntetyzowania i zagęszczania na właściwości ceramiki $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ilustruje rys. 6.6. Ceramika PFN12 była syntetyzowana metodą Ia-W lub Ia-K, a zagęszczana metodą spiekania swobodnego FS lub prasowaniem na gorąco HUP. Ceramika otrzymana metodą Ia-W wykazuje wyższe wartości ε i znacznie wyższe wartości strat dielektrycznych niż ceramika syntetyzowana metodą Ia-K (tabela 6.2) [81].



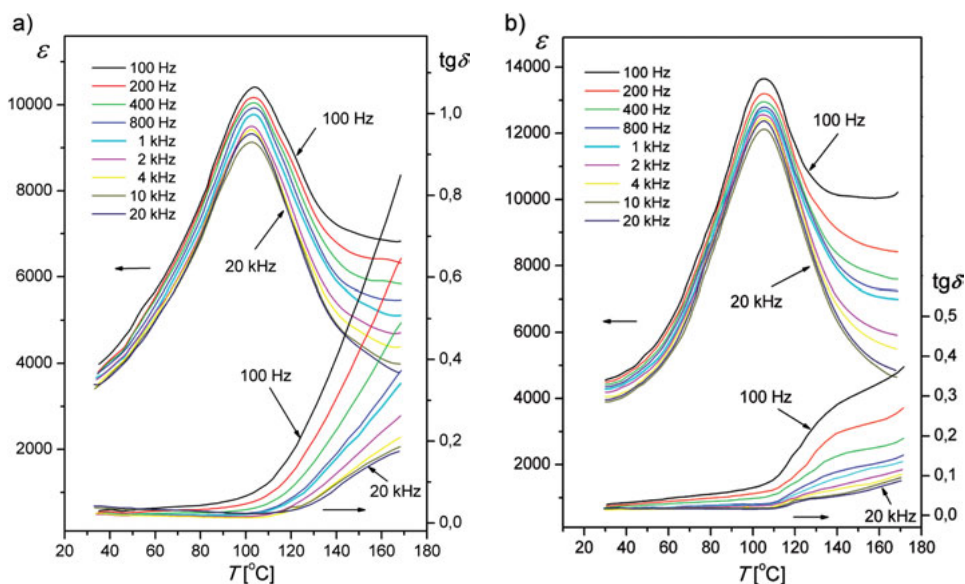
Rys. 6.6. Wpływ metody syntezy i zagęszczania na zależności $\varepsilon(T)$ (a) i $\text{tg}\delta(T)$ (b) ceramiki PFN12 — Bochenek i in. [81]

Tabela 6.2

Parametry dielektryczne ceramiki PFN12 otrzymanej metodą Ia-W lub Ia-K i zagęszczanej swobodnie (FS) lub metodą prasowania na gorąco (HUP)

Parametr	Ia-W, FS	Ia-W, HP	Ia-K, FS	Ia-K, HP
T_m [°C]	125	123	118	118
ε_r	2830	3180	3250	2070
$(\text{tg}\delta)T_r$	0,035	0,099	0,024	0,018
ε_m	8410	11580	10170	5860
$(\text{tg}\delta)T_m$	0,76	1,50	0,057	0,308
$\varepsilon_m/\varepsilon_r$	2,97	3,64	3,13	2,83

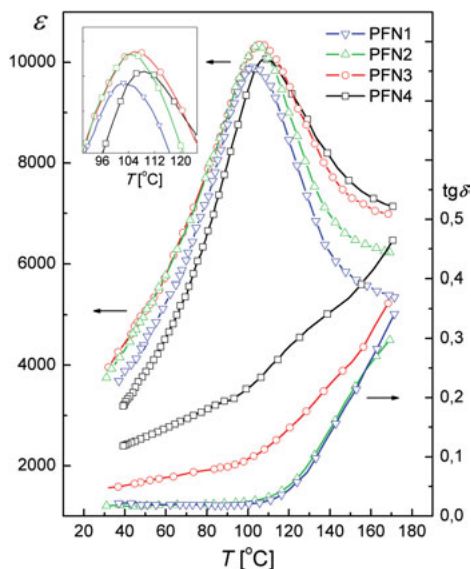
- Wpływ metody zagęszczania na dielektryczne właściwości ceramiki $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ syntetyzowanej metodą Ib-K i zagęszczanej metodą FS lub HUP przedstawiono na rys. 6.7. Badania dotyczyły zmiany ε i $\text{tg}\delta$ w funkcji temperatury (T) i częstotliwości pola pomiarowego (ν). Zastosowane warunki technologiczne w metodzie HUP wpływają korzystnie na krystalizację struktury oraz większą jednorodność mikrostruktury PFN12, właściwy rozrost ziarn, przy jednocześnie mniejszym ziarnie. Sprzyja to prawidłowemu rozłożeniu jonów Nb i Fe w podsieci B związku, dzięki czemu ceramika PFN12 otrzymana metodą HUP wykazuje mniejszy stopień rozmycia przemiany fazowej od ceramiki zagęszczanej swobodnym spiekaniem. Warunki technolo-



Rys. 6.7. Zależności $\varepsilon(T, \nu)$ i $\text{tg}\delta(T, \nu)$ dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą Ib-K oraz zagęszczanej metodą spiekania swobodnego (a) i prasowania na gorąco (b) — Bochenek i in. [62]

giczne w metodzie HUP umożliwiają polepszenie właściwości i parametrów użytkowych w porównaniu z ceramiką PFN12 spiekaną swobodnie [62].

- W przypadku syntetyzowania $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ metodą Ib-K zwiększenie temperatury syntezy FeNbO_4 wywołuje nieznaczny wzrost temperatury Curie i niewielką zmianę maksymalnej przenikalności elektrycznej ε_m (rys. 6.8). Wraz ze wzrostem temperatury syntezy FeNbO_4 straty dielektryczne znacznie się zwiększają (tabela 6.3) [76, 82].
- Właściwości dielektryczne ceramiki PFN otrzymanej metodami chemicznie mokrymi (metoda II) zależą od rodzaju zastosowanych składników wyjścio-



Rys. 6.8. Wpływ temperatury syntetyzowania FeNbO_4 na dielektryczne właściwości ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą Ib — Bochenek i in. [76]:

PFN1 ($T_{\text{synt}} = 1000^\circ\text{C}$); PFN2 (1050°C); PFN3 (1100°C); PFN4 (1150°C), $\nu = 1 \text{ kHz}$

Tabela 6.3

Wpływ temperatury syntetyzowania FeNbO_4 na dielektryczne parametry ceramiki typu PFN12 — Bochenek i in. [76]

Parametr	PFN1	PFN2	PFN3	PFN4
Warunki syntezy FeNbO_4	$1000^\circ\text{C}/4 \text{ h}$	$1050^\circ\text{C}/4 \text{ h}$	$1100^\circ\text{C}/4 \text{ h}$	$1150^\circ\text{C}/4 \text{ h}$
T_m [$^\circ\text{C}$]	103	105	104	108
ε_r	2220	3100	3200	2930
$(\text{tg}\delta)T_r$	0,017	0,049	0,046	0,093
ε_m	9900	10350	10250	10050
$(\text{tg}\delta)T_m$	0,020	0,023	0,107	0,234
$\varepsilon_m/\varepsilon_r$	4,46	3,34	3,20	3,43
α	1,60	1,73	1,79	1,83

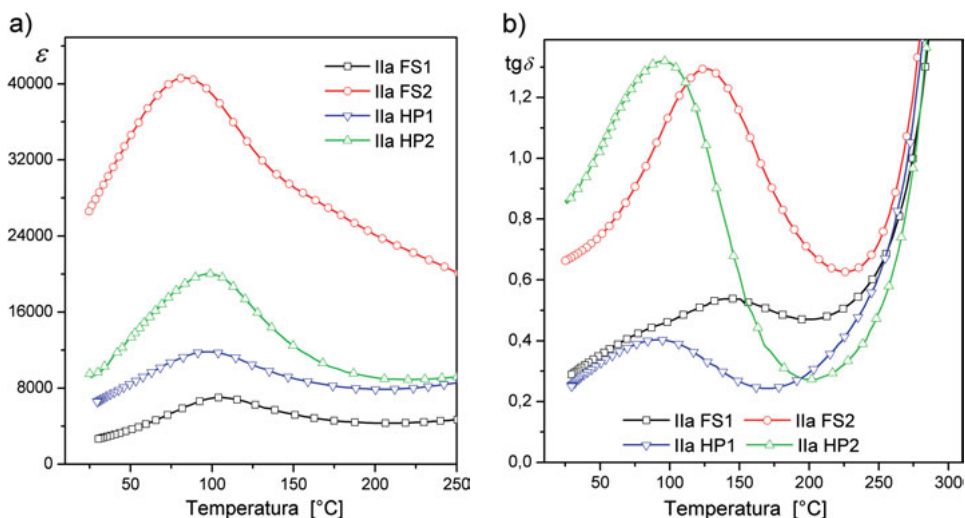
wych oraz metody syntetyzowania proszku (tabela 6.4). Ceramikę PFN12 otrzymaną metodą zolowo-żelową (metoda IIa i IIb) cechują wysokie wartości maksymalnej przenikalności elektrycznej ϵ_m (rys. 6.9a i rys. 6.10a) i wysokie straty dielektryczne (rys. 6.9b i rys. 6.10b), z bardzo wyraźnym garbem Zwirgzsba widocznym na krzywych $\text{tg}\delta(T)$ [83].

Ceramika PFN12 otrzymana metodą IIb wykazuje równie wysokie wartości przenikalności elektrycznej, lecz znacznie wyższe straty dielektryczne (rys. 6.10).

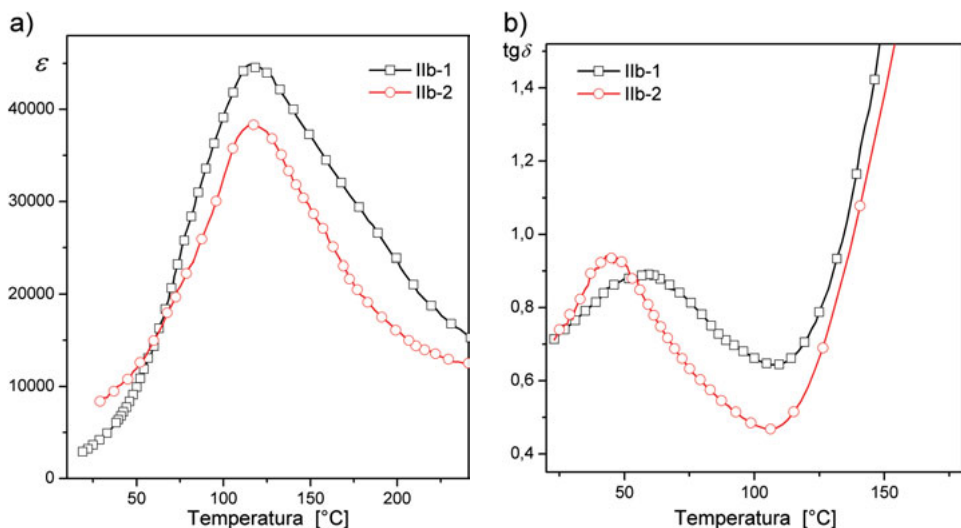
Tabela 6.4

Parametry dielektryczne ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą IIa

Parametr	IIa, FS1	IIa, FS2	IIa, HP1	IIa, HP2
Warunki spiekania	T_s / t_s		$T_s / t_s / p_s$	
	1050°C/2 h	1100°C/2 h	1050°C/1 h/20 MPa	1100°C/1 h/20 MPa
ρ_{exp} [g/cm ³]	6,90	7,88	7,43	7,26
T_m [°C]	105	99	99	98
ϵ_r	2860	33800	8000	5900
$(\text{tg}\delta)T_r$	0,22	0,65	0,80	0,22
ϵ_m	7070	40500	19960	11840
$(\text{tg}\delta)T_m$	0,47	1,14	1,31	0,39
ϵ_m / ϵ_r	2,47	1,66	2,49	2,00



Rys. 6.9. Zależności $\epsilon(T)$ (a) i $\text{tg}\delta(T)$ (b) dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą zolowo-żelową (metoda IIa) i spiekanej w różnych warunkach — Bochenek i in. [83]: (IIa FS1) — 1050°C/2 h; (IIa FS2) — 1100°C/2 h; (IIa HP1) — 1050°C/1 h/20 MPa; (IIa HP2) — 1100°C/1 h/20 MPa

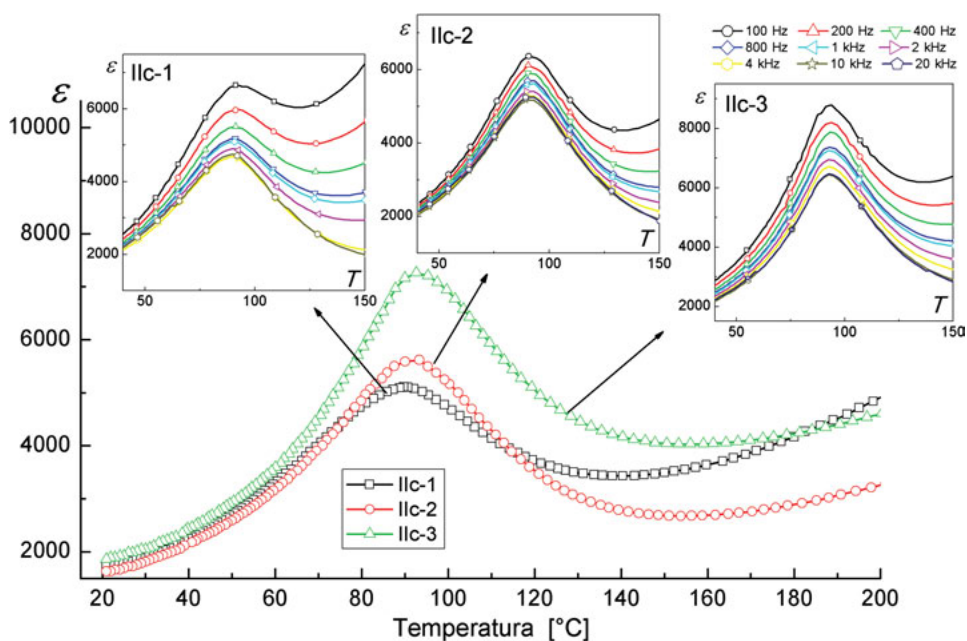


Rys. 6.10. Zależności $\varepsilon(T)$ (a) i $\text{tg}\delta(T)$ (b) dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą Iib i spiekanej metodą FS w różnych warunkach: (Iib-1) — 1050°C/2 h; (Iib-2) — 1100°C/2 h

- Wartości ε ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą wytrącania z roztworu (metoda Iic) są o wiele mniejsze. Zwiększenie temperatury spiekania takiej ceramiki PFN12 nie zmienia w sposób znaczący temperatury przemiany fazowej, wywołuje natomiast zwiększenie wartości ε_{max} i zmniejszenie rozmycia przemiany fazowej. W ceramice PFN12 nie występuje częstotliwościowe przesunięcie temperatury przemiany fazowej (rys. 6.11). Ceramika PFN12 syntetyzowana tą metodą ma stosunkowo korzystne parametry dielektryczne (tabela 6.5) [77].

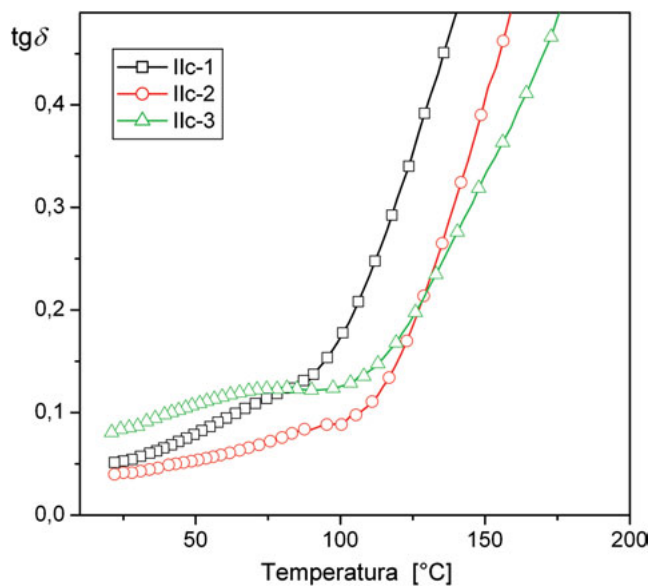
Ceramika PFN12 syntetyzowana metodą Iic wykazuje niskie straty dielektryczne (rys. 6.12) w porównaniu z ceramiką PFN12 otrzymywaną zolowo-żelową metodą Iia (z zastosowaniem azotanu żelaza) lub metodą Iib (z zastosowaniem szczawianu żelaza).

- Domieszki wprowadzone do PFN12 w pozycje A(Pb) lub B(Fe,Nb) struktury perowskitu ABO_3 mogą polepszyć bądź pogorszyć dielektryczne i ferroelektryczne właściwości ceramiki (rys. 6.13 i tabela 6.6) [74, 84—85]. Wprowadzone do PFN12 domieszki powodują przede wszystkim:
 - zmianę stopnia rozmycia ferroelektrycznej przemiany fazowej,
 - przesunięcie temperatury przemiany fazowej w stronę niższych temperatur,
 - podwyższenie wartości ε_r oraz podwyższenie lub obniżenie wartości ε_m ,
 - podwyższenie lub obniżenie wartości $(\text{tg}\delta)T_r$ i $(\text{tg}\delta)T_m$,
 - pojawienie się efektu PTC-R (np. dla ceramiki PFN12 domieszkowanej litem w zależności od zastosowanych warunków technologicznych).



Rys. 6.11. Wpływ temperatury spiekania na zależności $\varepsilon(T)$ dla ceramiki PFN12 otrzymanej metodą Ilc ($\nu = 1$ kHz) — Bochenek i in. [77]

Wewnątrz wykresy $\varepsilon(T)$ dla PFN12 przy częstotliwości $\nu = 100$ Hz—20 kHz (cykl chłodzenia)

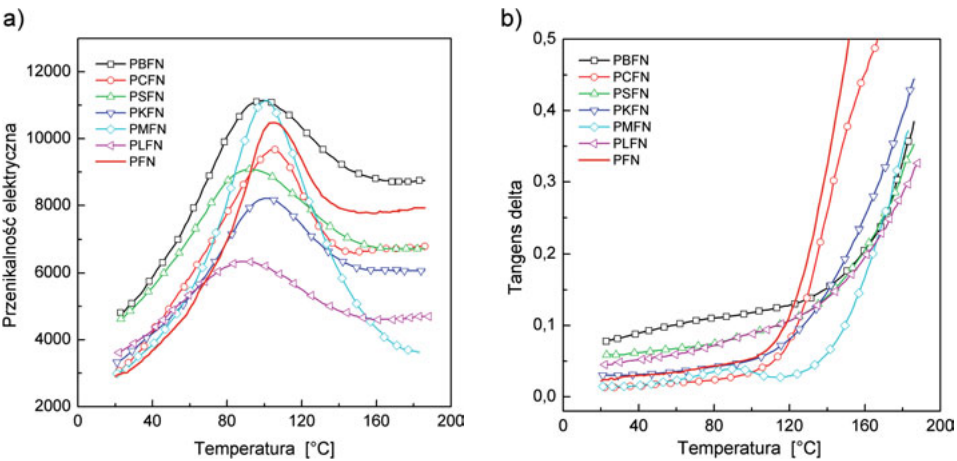


Rys. 6.12. Wpływ temperatury spiekania na zależności $\text{tg}\delta$ od temperatury T dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą Ilc ($\nu = 1$ kHz) — Bochenek i in. [77]

Tabela 6.5

Parametry fizyczne ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą Ilc

Parametr	Ilc-1	Ilc-2	Ilc-3
Warunki spiekania	1000°C/2 h	1050°C/2 h	1100°C/2 h
T_m [°C]	90	91,5	92,8
ε_r	1690	1650	1850
$(\text{tg}\delta)T_r$	0,047	0,040	0,080
ε_m	5110	5600	7240
$(\text{tg}\delta)T_m$	0,137	0,083	0,122
$\varepsilon_m/\varepsilon_r$	3,02	3,40	3,91
α	1,64	1,62	1,69



Rys. 6.13. Zależności ε (a) oraz $\text{tg}\delta$ (b) od temperatury dla niedomieszkowanej i domieszkowanej ceramiki PFN12 — Bochenek i in. [74]

Tabela 6.6

Parametry niedomieszkowanej i domieszkowanej ceramiki PFN12 ($\nu = 1 \text{ kHz}$) — Bochenek i in. [74]

Parametr	PFN	PCFN	PSFN	PKFN	PMFN	PLFN
Domieszka	—	Cr_2O_3	SrCO_3	K_2CO_3	MnO_2	La_2O_3
T_m [°C]	105	104	91	101	101	87
ε_r	2860	3110	4500	3340	3990	3530
$(\text{tg}\delta)T_r$	0,022	0,012	0,057	0,030	0,013	0,044
ε_m	10480	9660	9070	8200	11110	6350
$(\text{tg}\delta)T_m$	0,059	0,038	0,081	0,053	0,033	0,078

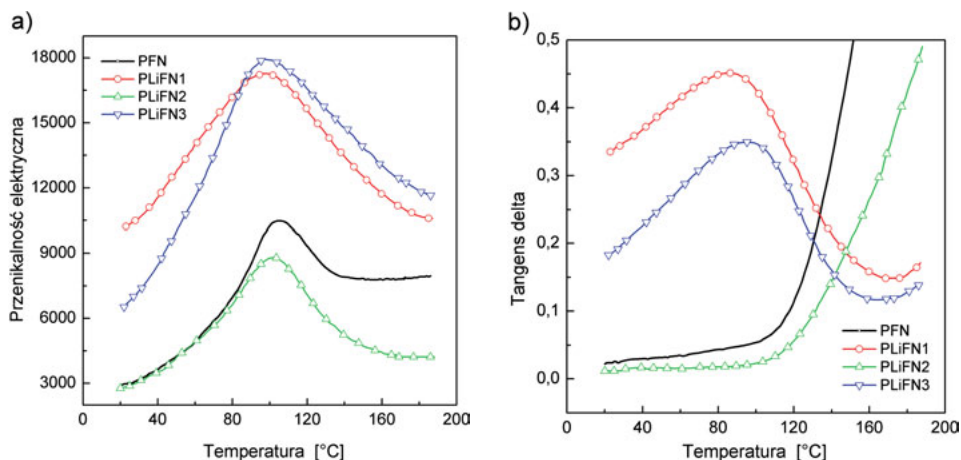
Jedną z przyczyn obniżenia temperatury przemiany fazowej może być wpływ wielkości jonów domieszkowych (ich promieni jonowych). Temperatura przemiany fazowej jest proporcjonalna do kwadratu przesunięcia jonu B w oktaedrze tlenowym $T_C \sim (\delta_{z_B})^2$ [86]. Im mniejszy jest jon B, tym δ_{z_B} może być mniejsze. W ceramice PFN12, w pozycjach B promienie jonowe żelaza i niobu wynoszą odpowiednio: $R_j(\text{Fe}^{3+}) = 67$ pm i $R_j(\text{Nb}^{5+}) = 69$ pm, a promienie jonowe ołowiu — $R_j(\text{Pb}^{2+}) = 132$ pm w pozycji A. Duże jony strontu (127 pm), lantanu (122 pm), potasu (133 pm) czy bizmutu (96 pm) podstawiają się w pozycje A, natomiast małe jony chromu (64 pm) czy manganu (52 pm) — w pozycje B związku. Inną przyczyną przesunięcia przemiany fazowej może być zmiana szerokości pasma wzbronionego E_g w temperaturze T_C i koncentracji nośników ładunku elektrycznego [87].

- Sposób syntetyzowania i temperatura spiekania wywierają wpływ na dielektryczne właściwości PFN12 domieszkowanej litem (tabela 6.7). Wyższa temperatura spiekania PLiFN syntetyzowanego metodą Ia-K (1050°C — PLiFN3) lub metodą Ia-W (1125°C — PLiFN1) zwiększa maksymalną przenikalność elektryczną (rys. 6.14a). Próbki syntetyzowane metodą Ia-W w temperaturze 950°C (PLiFN2) charakteryzują niższe straty dielektryczne w porównaniu z PFN12 bez domieszki (rys. 6.14b). PLiFN3 i PLiFN1 spiekane w wyższych temperaturach wykazują efekt PTC-R, wysokie straty dielektryczne i podobne zależności $\text{tg}\delta(T)$ [88].
- Ceramika PLiFN ma wysokie wartości przenikalności elektrycznej (rys. 6.15a). Wraz ze wzrostem ilości domieszki litu w PFN12 maksymalna wartość ϵ_m wzrasta, przy jednoczesnym przesunięciu T_m w stronę niższych temperatur (tabela 6.8). Wzrost domieszki litu zmniejsza straty dielektryczne (rys. 6.15b) [75].

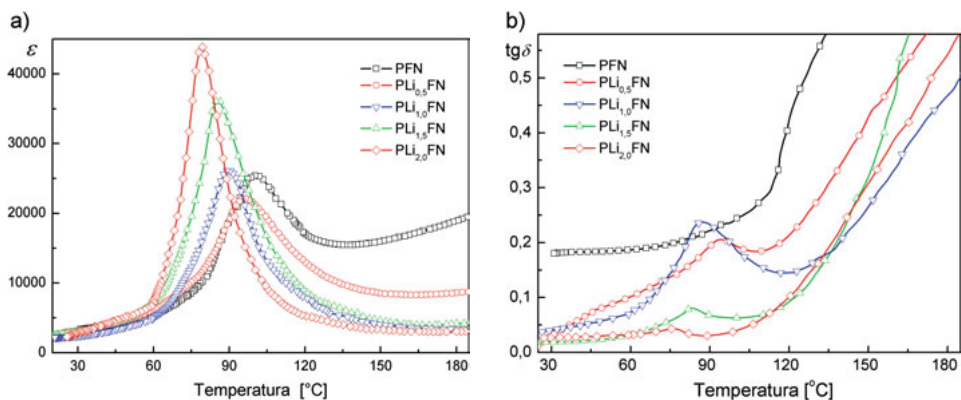
Tabela 6.7

Wpływ warunków syntezy na parametry fizyczne ceramiki PFN12 i PFN12 z domieszką litu — Bochenek i in. [88]

Parametr	PFN	PLiFN1	PLiFN2	PLiFN3
Metoda syntezy	kalcynacja proszku (K)		spiekanie wyprasek (W)	
Warunki spiekania T_s / t_s	1125°C/2 h		950°C/4 h	950°C/4 h + 1050°C/4 h
T_m [°C]	105	98	102	97
ϵ_r	2860	10060	2760	6450
$(\text{tg}\delta)T_p$	0,022	0,335	0,011	0,179
ϵ_m	10480	17250	8800	17910
$(\text{tg}\delta)T_m$	0,059	0,433	0,023	0,349
ϵ_m/ϵ_p	3,66	1,71	3,19	2,77



Rys. 6.14. Zależności ϵ (a) oraz $\tan \delta$ (b) od temperatury dla niedomieszkowanej i domieszkowanej litem ceramiki PFN12 — Bochenek i in. [88]



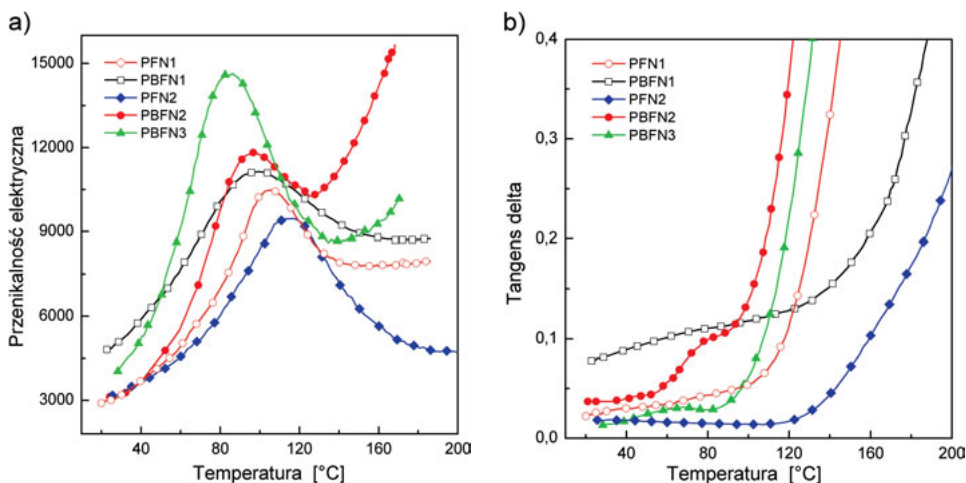
Rys. 6.15. Wpływ domieszki litu (0,5; 1,0; 1,5; 2,0%at.) w ceramice PFN12 otrzymanej metodą Ib-K, na zależność $\epsilon(T)$ (a) i $\tan \delta(T)$ (b) — Bochenek i in. [75]

Tabela 6.8

Wpływ koncentracji domieszki litu na parametry fizyczne ceramiki typu PFN12 — Bochenek i in. [75]

Parametr	PFN	PLi _{0,5} FN	PLi _{1,0} FN	PLi _{1,5} FN	PLi _{2,0} FN
Domieszki litu [%at.]	0	0,5	1,0	1,5	2,0
T_m [°C]	99	96	89	85	79
ϵ_r	3450	2900	2260	2480	2290
ϵ_m	25590	22130	26070	36040	43810
ϵ_m/ϵ_p	7,4	7,6	11,5	14,5	19,1
$\tan \delta$ w T_r	0,181	0,011	0,033	0,017	0,026
$\tan \delta$ w T_m	0,238	0,202	0,237	0,079	0,039
α	1,93	1,82	1,80	1,77	1,74

- Domieszka bizmutu przesuwą T_C ceramiki PFN12 w stronę niższych temperatur (rys. 6.16). Ze wzrostem koncentracji domieszki bizmutu w PFN12 przesunięcie T_C wzrasta i zwiększają się wartości ε_m (tabela 6.9) [89].
- Ze wzrostem koncentracji BiFeO_3 w roztworze stałym BF-PFN wzrasta zarówno temperatura ferroelektrycznej przemiany fazowej ($T_{CE} \approx T_{m1}$), jak i wartość ε_m . Maleje natomiast przenikalność elektryczna w T_r (ε_r), straty dielektryczne $(\text{tg}\delta)T_r$ (rys. 6.17) i gęstość ρ . Na zależnościach $\varepsilon(T)$, oprócz ε_m i T_m , obserwuje się drugie maksimum w temperaturze T_{m2} ok. 350°C , które może być związane z występowaniem magnetycznej przemiany fazowej w tym obszarze i świadczy o sprzężeniu między podukładem magnetycznym a elektrycznym (na właściwości elektryczne wpływa podukład magnetyczny) [90].

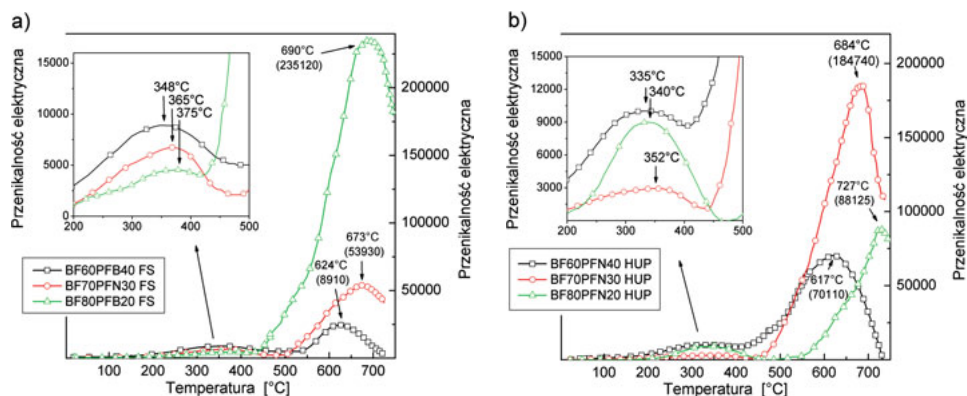


Rys. 6.16. Zależności $\varepsilon(T)$ (a) i $\text{tg}\delta(T)$ (b) dla ceramiki PFN12 i składów domieszkowanych bizmutem ($\nu = 1$ kHz) — Bochenek i in. [89]: PFN, PBFN1 — metoda jednoetapowej syntezy (Ia-K); PFN2, PBFN2, PBFN3 — metoda dwuetapowej syntezy (Ib-K)

Tabela 6.9

Dielektryczne parametry ceramiki PFN12 i składów domieszkowanych bizmutem — Bochenek i in. [89]

Parametr	PFN	PBFN1	PFN2	PBFN2	PBFN3
T_m [$^\circ\text{C}$]	105	99	110	96	84
ε_r	2860	4460	3180	2700	3300
$(\text{tg}\delta)T_r$	0,022	0,077	0,016	0,034	0,012
ε_m	10480	11150	9430	11820	14610
$(\text{tg}\delta)T_m$	0,059	0,117	0,013	0,120	0,030



Rys. 6.17. Zależności przenikalności elektrycznej od temperatury dla roztworu stałego BF-PFN zagęszczanego — Bochenek i in. [84]:

a — swobodnym spiekaniem FS, **b** — metodą prasowania na gorąco HUP ($\nu = 10$ kHz)

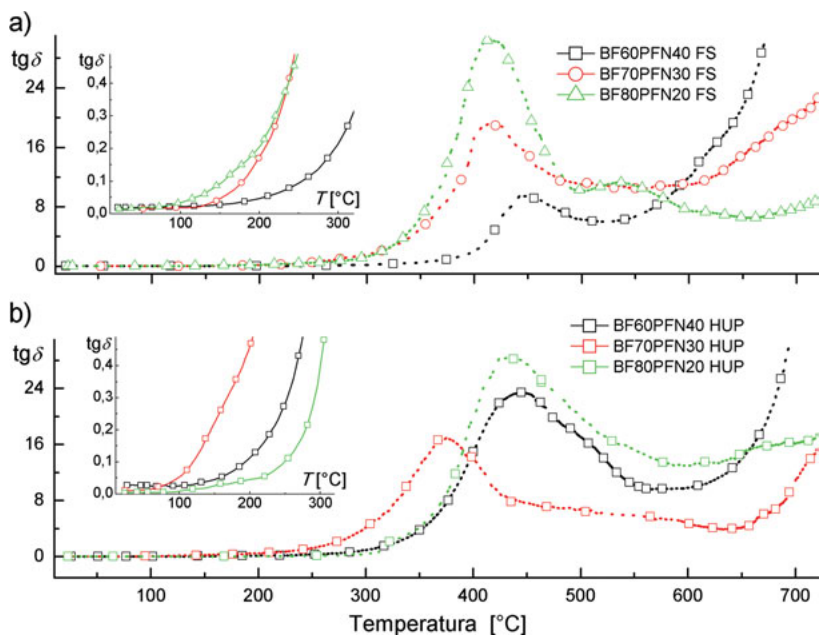
Tabela 6.10

Wpływ koncentracji BiFeO_3 na podstawowe parametry roztworu stałego $(1-x)\text{BF}-(x)\text{PFN}$ (dla $\nu = 10$ kHz) — Bochenek i in. [84]

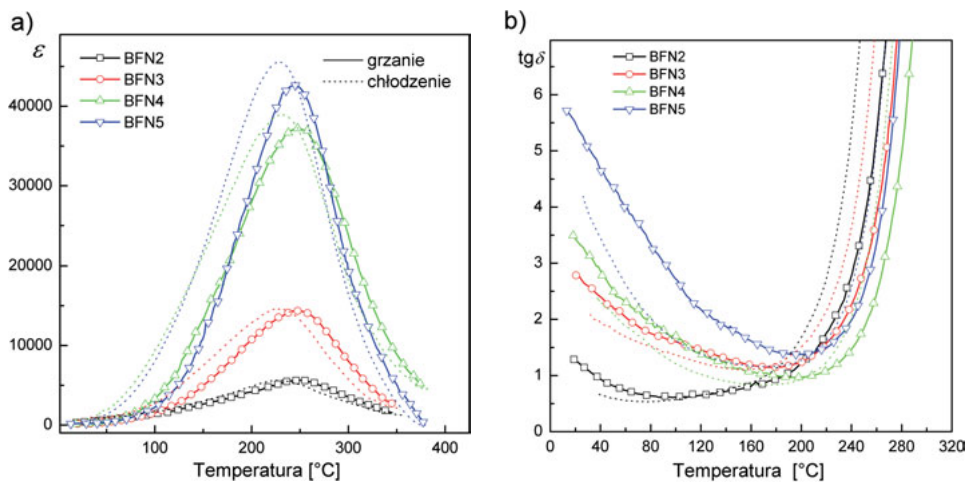
Ceramika	ε_p	$\text{tg}\delta$ w T_p	T_{m2} [°C]	ε w T_{m2}	T_{m1} [°C]	ε_{CE} w T_{m1}
BF60PFN40FS	740	0,019	348	8910	624	24370
BF70PFN30FS	420	0,014	365	6690	673	53930
BF80PFN20FS	330	0,015	375	3540	690	235125
BF60PFN40HUP	660	0,022	335	10020	617	70140
BF70PFN30HUP	120	0,002	352	2925	684	183820
BF80PFN20HUP	190	0,009	340	9010	727	87150

Zastosowanie jednoosiowego prasowania na gorąco (HUP) w miejsce spiekania swobodnego (FS) zmniejsza ε_r , wpływa na ε_m i T_m oraz zwiększa gęstość ρ ceramiki (tabela 6.10). W temperaturach roboczych (do ok. 150°C) straty dielektryczne roztworów stałych BF-PFN są mniejsze od 0,4 (rys. 6.18). Powyżej 150°C zachodzi ich gwałtowny wzrost wywołany dużym przewodnictwem elektrycznym. Przy niskich częstotliwościach pól pomiarowych (mniejszych niż $\nu = 10$ kHz) $\text{tg}\delta$ jest praktycznie niemierzalny.

- Po całkowitym zastąpieniu w PFN12 jonów Pb^{2+} jonami Ba^{2+} ceramika wykazuje nadal stan ferroelektryczny, o czym świadczą charakterystyczne maksima na zależnościach $\varepsilon(T)$ — rys. 6.19. Położenia na skali temperatur i ostrość tych maksimów zależą od czasu spiekania wyprasek BFN12 oraz od tego, czy pomiar $\varepsilon(T)$ prowadzono w procesie grzania, czy chłodzenia (histeresa temperaturowa) [78]. Zarówno wartości przenikalności elektrycznej, jak i wartości strat dielektrycznych silnie zależą od czasu spiekania ceramiki



Rys. 6.18. Zależności $\text{tg}\delta$ od temperatury dla BF-PFN otrzymanego — Bochenek i in. [84]: **a** — swobodnym spiekaniem, **b** — metodą prasowania na gorąco ($\nu = 10$ kHz). Wewnątrz wykresy $\text{tg}\delta(T)$ w obszarze roboczym



Rys. 6.19. Wpływ czasu zagęszczania (2, 3, 4, 5 h) na zależności $\varepsilon(T)$ (**a**) oraz $\text{tg}\delta(T)$ (**b**) dla ceramiki BFN12 ($\nu = 1$ kHz) — Bochenek i in. [78]

BFN12 (rys. 6.19b). Optymalnym zespołem dielektrycznych parametrów charakteryzuje się ceramika BFN12 zagęszczana w temperaturze 1350°C przez 4 h (tabela 6.11).

Temperaturowe badania dielektryczne ceramiki BFN wykazały ekstremalnie wysokie wartości przenikalności elektrycznej, które mogą być związane z możliwością powstawania w obszarze przyelektrodowym warstw

Tabela 6.11

Dielektryczne parametry ceramiki BFN12 — Bochenek i in. [78]

Parametr	BFN2	BFN3	BFN4	BFN5
Czas spiekania [h]	2	3	4	5
T_m [°C]	245	247	247	244
ε_r	330	160	155	200
$\text{tg}\delta$ w T_r	1,20	2,72	3,43	5,38
ε_m	5630	14330	37200	42650
$\text{tg}\delta$ w T_m	3,70	2,27	1,74	2,24

(złącze metal — półprzewodnik). Analizę tego zjawiska prowadzili autorzy pracy [22], którzy wykazali, że wartości przenikalności elektrycznej obliczone z pojemności takiego dwuwarstwowego kondensatora ceramicznego są sumą pojemności materiału próbki oraz pojemności powstałych warstw przyelektrodowych. Wartości pojemności takich warstw powinny zależeć od wartości napięcia zaporowego (*blocking voltage*), a amplituda pola elektrycznego wpływa na wartości przenikalności elektrycznej [22]. Warstwy przyelektrodowe mogą występować w większości materiałów o strukturze typu perowskitu, zwiększając tym samym ich wartości przenikalności elektrycznej.

6.4. Ferroelektryczna przemiana fazowa

Charakter rozmycia przemiany fazowej świadczy o stopniu uporządkowania struktury krystalicznej. Im uporządkowanie jest większe, obserwuje się przemianę fazową zachodzącą w wąskim zakresie temperatur. Wpływa to pozytywnie na zespół elektrofizycznych parametrów ceramiki. Ponieważ stopień rozmycia przemiany fazowej pośrednio ocenia jednorodność w skali mikro, może służyć do określania optymalnych warunków wytwarzania. Charakter i stopień rozmycia przemiany fazowej może być wyznaczany na wiele sposobów, np. jako stosunek maksymalnej przenikalności elektrycznej do przenikalności elek-

trycznej w temperaturze pokojowej $\varepsilon_m/\varepsilon_r$ (im mniejsza jest jego wartość, tym stopień rozmycia przemiany fazowej jest większy) lub stosując liniowe prawo

Curie-Weissa $\frac{1}{\varepsilon} = \frac{T - T_m}{C_{C-W}^+}$ (w fazie paraelektrycznej) i $\frac{1}{\varepsilon} = \frac{T_m - T}{C_{C-W}^-}$ (w fazie fer-

roelektrycznej), korzystając z wykresów odwrotności przenikalności elektrycznej w funkcji temperatury. Ponieważ w materiale PFN przejście fazowe ma charakter rozmyty, do analizy tego typu przemian fazowych stosuje się najczęściej kwadratowe prawo Curie-Weissa w postaci: $\frac{1}{\varepsilon} - \frac{1}{\varepsilon_m} = C(T - T_m)^\alpha$, gdzie

T_m — temperatura, w której przenikalność elektryczna osiąga maksimum (ε_m), C — stała, α — wykładnik określający stopień rozmycia przemiany fazowej z fazy ferroelektrycznej do paraelektrycznej. Gdy wartość wykładnika $\alpha = 1$, wówczas opisuje on zachowanie zgodne z prawem Curie-Weissa, a gdy $1 < \alpha \leq 2$ — przemiana fazowa ma charakter rozmyty.

- W przypadku PFN przemiana z fazy ferroelektrycznej w paraelektryczną ma charakter rozmyty (brak punktowego przejścia fazowego, przemiana zachodzi w pewnym obszarze temperatur). Rozmycie przemiany fazowej jest związane z przypadkowym rozłożeniem jonów Fe^{3+} i Nb^{5+} w pozycjach B sieci perowskitowej, co prowadzi do powstawania mikroskopowych obszarów z różnymi temperaturami Curie. Charakterystyczną cechą materiału PFN jest brak występowania częstotliwościowego przesunięcia temperatury przemiany fazowej (czyli temperatura przemiany fazowej nie zależy od częstotliwości pola pomiarowego) typowego dla relaksorów.
- Zmiana procentowej ilości żelaza i niobu w ceramice $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ wpływa na rozmycie przemiany fazowej. Największe rozmycie przemiany fazowej wykazuje ceramika PFN23.
- Na charakter przemiany fazowej w PFN12 mają wpływ wprowadzane domieszki o różnych promieniach jonowych. Największy stopień rozmycia przemiany fazowej wykazuje ceramika typu PFN12 domieszkowana lantanem (PLFN), bizmutem (PBFN) i strontem (PSFN), czyli składy z domieszkami jonów o dużych promieniach jonowych, podstawianych w pozycje A związku. Mniejszy stopień rozmycia przemiany fazowej charakteryzuje ceramikę typu PFN12 domieszkowaną jonami o małych promieniach jonowych (manganem — PMFN, chromem PCFN, litem (PLiFN2)) oraz niedomieszkowaną ceramikę PFN12 (tabela 6.12).
- Zwiększenie temperatury spiekania ceramiki BFN12 zmniejsza stopień rozmycia przemiany fazowej (tabela 6.13). W przeciwieństwie do PFN12, przemiana fazowa w BFN12 wykazuje wyraźną dyspersję niskoczęstotliwościową. Polega ona na tym, że w miarę wzrostu częstotliwości pola pomiarowego (ν) wartość ε_m maleje (zmniejsza się maksimum $\varepsilon_m(T_m)$), a temperatura T_m przesuwa się w stronę wyższych temperatur (rys. 6.20).

Tabela 6.12

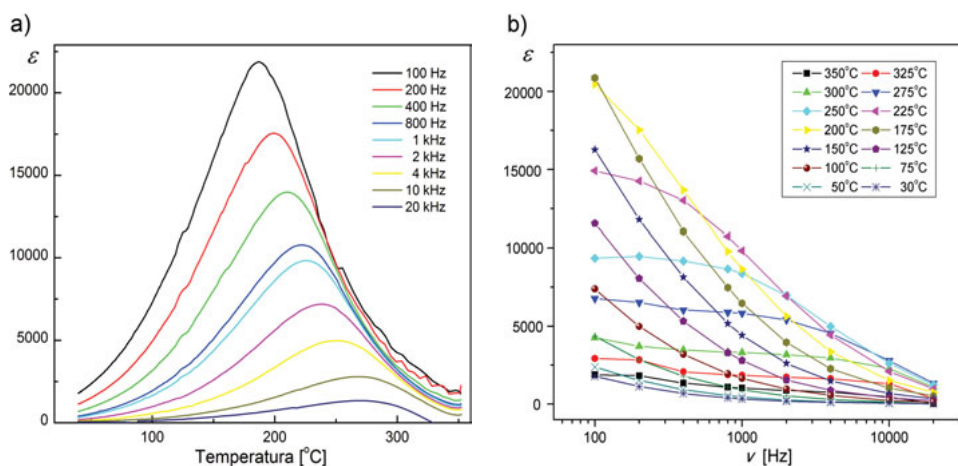
Stopień rozmycia przemiany fazowej w ceramice typu PFN12 — Bochenek i in. [74]

Parametr	PFN	PCFN	PSFN	PKFN	PMFN	PLFN
Domieszka	—	Cr_2O_3	SrCO_3	K_2CO_3	MnO_2	La_2O_3
$\varepsilon_m/\varepsilon_r$	3,66	3,11	2,02	2,46	3,72	1,80
α	1,78	1,70	1,85	1,84	1,62	1,89

Tabela 6.13

Stopień rozmycia przemiany fazowej w ceramice BFN12 — Bochenek i in. [78]

Parametr	BFN2	BFN3	BFN4	BFN5
Czas spiekania [h]	2	3	4	5
$\varepsilon_m/\varepsilon_r$	17,06	89,56	150,60	213,25
α	1,96	1,82	1,81	1,90



c)

ν [kHz]	T_m [°C]
0,1	186
0,2	199
0,4	209
0,8	221
1,0	225
2,0	238
4,0	250
10,0	268
20,0	276

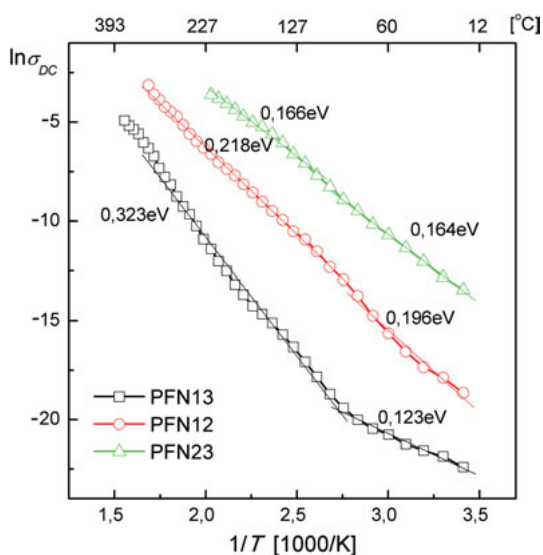
Rys. 6.20. Zależności przenikalności elektrycznej (ε) od temperatury (a) i częstotliwości pola pomiarowego (b) dla ceramiki BFN12 (proces chłodzenia), (c) przesunięcie temperatury $T_m \approx T_C$ w stronę wyższych temperatur ze wzrostem częstotliwości pola pomiarowego (ν) — Bochenek i in. [78]

6.5. Przewodnictwo elektryczne

W perowskitowych roztworach stałych typu $A(B'B'')O_3$ mogą występować różnorodne defekty punktowe wytworzone podczas procesu technologicznego. Należą do nich rodzime defekty strukturalne w podsieci A, B i O w postaci wakansów lub jonów międzywęzłowych, związanych głównie z odstępstwami od stechiometrii. Podczas spiekania ceramiki, na skutek silnej zależności zewnętrznego ciśnienia parcyjnego tlenu od temperatury, już w zakresie ok. 800–1000°C następuje silna redukcja tlenu. Związki typu ABO_3 , a więc i PFN, łatwo tracą tlen według reakcji: $O_O \rightarrow 1/2O_2 + V_O^{\bullet\bullet} + 2e^-$ [91]. Materiały o małej koncentracji defektów charakteryzują się słabym przewodnictwem elektrycznym ($\sigma_{DC} \approx 10^{-13} \Omega^{-1}cm^{-1}$). Słabemu przewodnictwu jonowemu towarzyszy również słabe samoistne przewodnictwo elektronowe, polegające na przejściu elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. W przypadku występowania defektów punktowych (praktycznie we wszystkich materiałach polikrystalicznych) w temperaturach poniżej 600°C ma miejsce przewodnictwo elektronowe uwarunkowane istnieniem w paśmie wzbronionym poziomów energetycznych [59].

Rezultaty badań stałoprądowego przewodnictwa elektrycznego ceramiki typu PFN można przedstawić następująco:

- Na wykresach $\ln\sigma_{DC}(1/T)$ dla ceramiki PFN o różnej zawartości Fe/Nb (rys. 6.21), w punkcie Curie (T_m), obserwuje się charakterystyczne anomalie (przebiegi na krzywych) związane ze zmianą energii aktywacji (E_a). Dla ceramiki $PbFe_{1-x}Nb_xO_3$ syntetyzowanej metodą Ia-K najwyraźniejsze przebiegi

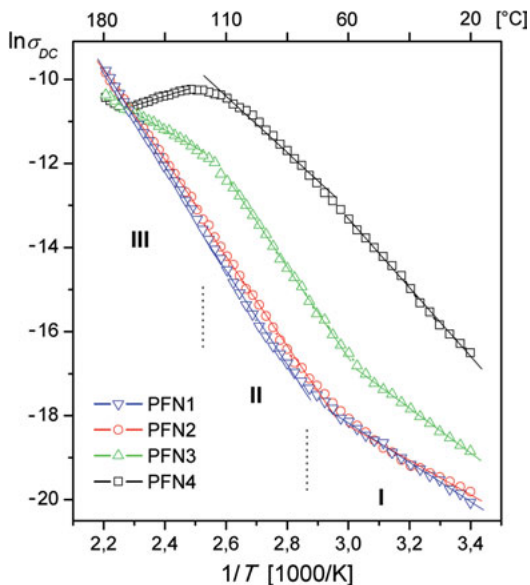


Rys. 6.21. Wpływ stosunku Zr/Ti na zależności $\ln\sigma_{DC}(1/T)$ ceramiki $PbFe_{1-x}Nb_xO_3$: PFN13 dla $x = 2/3$; PFN12 dla $x = 1/2$; PFN23 dla $x = 1/3$

cie na krzywej $\ln\sigma_{DC}(1/T)$ jest w przypadku PFN13, natomiast w PFN23 tej charakterystycznej anomalii się nie obserwuje. Energia aktywacji w fazie paraelektrycznej PFN jest zawsze większa od E_a w fazie ferroelektrycznej.

W PFN rozłożenie jonów Nb^{5+} i Fe^{3+} w pozycji B jest przypadkowe. W stanie trójwartościowym żelazo jest bardziej stabilne niż niob, co sprzyja zwiększeniu wakansów tlenowych. Powstałe wakanse tlenowe są w mniejszym stopniu obsadzone przez elektrony (przewaga stanów jednoelektronowych F_1). W przypadku małej zawartości żelaza, przy wytworzeniu centrów F_1 , wychwytywane są głównie elektrony pochodzące z centrów donorowych, co wywołuje zmniejszenie przewodnictwa typu n . Zwiększenie zawartości żelaza (PFN23) prowadzi do wzrostu liczby elektronów wychwytywanych z pasma walencyjnego, czyli przejścia do pasma przewodnictwa typu p [91] — zwiększenie przewodnictwa elektrycznego. Ceramika PFN13 zawiera znaczną ilość fazy pirochlorowej (wyższa energia aktywacji powyżej T_C), co jest jedną z przyczyn zmniejszenia przewodnictwa elektrycznego.

- Ceramika PFN12 syntetyzowana z prostych tlenków metodą kalcynacji proszków (Ia-K) charakteryzuje się o wiele mniejszymi wartościami rezystywności stałoprądowej ρ_{DC} w T_r (dla Ia-K, FS $\rho_{DC} = 1,10 \cdot 10^8 \Omega m$, dla Ia-K, HP $\rho_{DC} = 6,40 \cdot 10^7 \Omega m$), w porównaniu z ceramiką otrzymaną w wyniku wypraskowania proszku (dla Ia-W, FS $\rho_{DC} = 5,81 \cdot 10^6 \Omega m$, dla Ia-W, HP $\rho_{DC} = 1,95 \cdot 10^5 \Omega m$).
- Temperatura syntezy $FeNbO_4$ zastosowana w pierwszym etapie metody 1b-K wpływa na wartości przewodnictwa elektrycznego oraz na wartości energii aktywacji ceramiki PFN12 (rys. 6.22, tabela 6.14). Optymalne warunki syn-



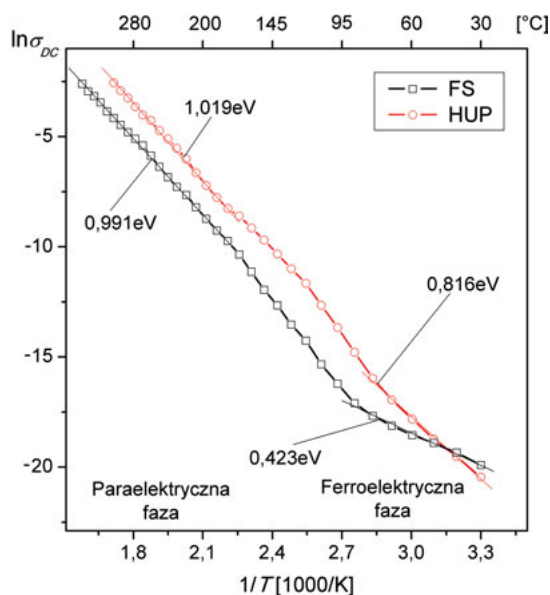
Rys. 6.22. Wpływ warunków syntezy $FeNbO_4$ na zależności $\ln\sigma_{DC}(1/T)$ ceramiki PFN12 zagęszczanej swobodnie — Bochenek i in. [76]

Wpływ warunków syntezy FeNbO_4 na przewodnictwo elektryczne ceramiki PFN12 — Bochenek i in. [76]

Parametr	PFN1	PFN2	PFN3	PFN4
Warunki syntezy FeNbO_4 $T_{\text{synt}}/t_{\text{synt}}$	1000°C/4 h	1050°C/4 h	1100°C/4 h	1150°C/4 h
$(\rho_{DC})T_r$ [Ω m]	$5,16 \cdot 10^8$	$4,12 \cdot 10^8$	$1,53 \cdot 10^8$	$1,47 \cdot 10^7$
$(\rho_{DC})T_m$ [Ω m]	$1,57 \cdot 10^6$	$1,18 \cdot 10^6$	$2,10 \cdot 10^5$	$3,20 \cdot 10^4$
E_a w I [eV]	0,404	0,461	0,354	0,707
E_a w II [eV]	0,961	0,930	0,920	0,578
E_a w III [eV]	1,004	0,356	0,914	0,193

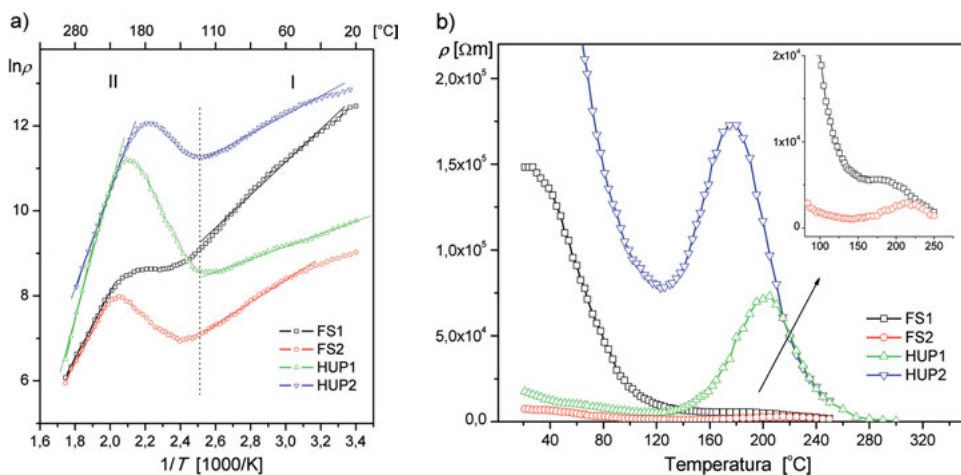
tetyzowania tą metodą znajdują zastosowanie dla składu Ib-K1 ($T_{\text{synt}} = 1000^\circ\text{C}/t_{\text{synt}} = 4$ h), który charakteryzuje się najniższym przewodnictwem elektrycznym (zarówno w fazie ferroelektrycznej, jak i paraelektrycznej) [76].

- W porównaniu ze spiekaniem swobodnym FS zastosowanie zagęszczania prasowaniem na gorąco HUP w technologii dwuetapowej syntezy (metoda Ib-K) zmniejsza stałoprądowe przewodnictwo elektryczne w T_r i nieznacznie je zwiększa w wyższej temperaturze (rys. 6.23) [62]. W temperaturze pokojowej dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą II-K σ_{DC} wynosi: $1,5 \cdot 10^{-9}\text{Sm}^{-1}$ dla FS oraz $2,2 \cdot 10^{-9}\text{Sm}^{-1}$ dla HUP.
- W przypadku syntezy żolowo-żelowej (metoda IIa), dla próbek PFN12 spiekanych swobodnie, wraz ze wzrostem temperatury od T_p do temperatury



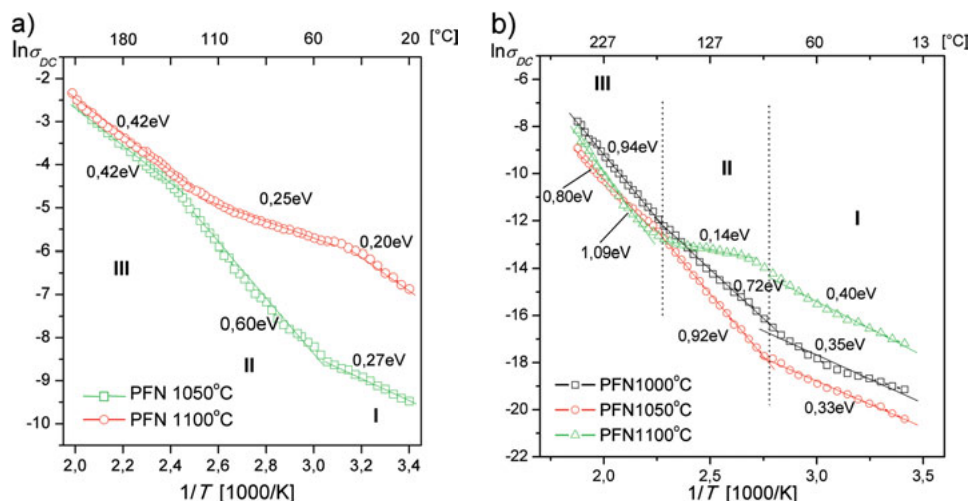
Rys. 6.23. Wpływ metody zagęszczania na zależności $\ln \sigma_{DC}(1/T)$ dla ceramiki PFN12 otrzymanej metodą II-K

przemiany fazowej stałoprądowa rezystywność maleje (rys. 6.24). Takie zachowanie jest typowe dla materiałów z ujemnym temperaturowym współczynnikiem rezystancji (efekt NTC-R). Dalszy wzrost temperatury powoduje występowanie anomalii w postaci niewielkiego wzrostu rezystywności, a następnie jej dalszy spadek. W przypadku próbek zagęszczanych metodą HUP, podobnie jak poprzednio, do temperatury przemiany fazowej następuje spadek rezystywności. Przy dalszym wzroście temperatury powyżej przemiany fazowej obserwuje się wzrost rezystywności do temperatury ok. 175°C dla próbki FS1 oraz do ok. 200°C dla próbki FS2, co jest charakterystyczne dla materiałów o dodatnim temperaturowym współczynniku rezystancji (efekt PTC-R). Według W. Heywanga, jest to związane z obecnością w ceramice bariery potencjału na granicach ziarn, powstającej na skutek kompensacji stanów akceptorowych na ich powierzchni [92]. Wzrost rezystancji wraz ze wzrostem temperatury nie jest tak duży, jak w przypadku typowych pozystorów, w których osiąga nawet 8 rzędów wielkości [93]. Dalszy wzrost temperatury powoduje spadek rezystancji [83].



Rys. 6.24. Zależności $\ln \rho_{DC}(1/T)$ (a) oraz rezystywności (ρ) od temperatury (T) (b) dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą żolowo-żelową (metoda Ia) — Bochenek [83]

- Próbki PFN12 syntetyzowane w fazie ciekłej otrzymane metodą IIc wykazują najniższe wartości rezystywności stałoprądowej (rys. 6.25). W PFN12 syntetyzowanych metodą IIb i metodą IIc efektu PTC-R nie obserwowano [77].
- W przypadku domieszkowania PFN12 największe przewodnictwo elektryczne w T_r wykazują próbki domieszkowane pierwiastkami o dużych promieniach jonowych, czyli: PBFN (Bi), PSFN (Sr), PLFN (La). Zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego PFN12 uzyskuje się przez jej domieszkowanie pierwiastkami o małych promieniach jonowych — PMFN (Mn), PCFN (Cr), oraz



Rys. 6.25. Zależności $\ln\sigma_{DC}(1/T)$ dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą IIb (a) oraz metodą IIc (b) i spiekanej swobodnie w różnych temperaturach — Bochenek i in. [77]

Tabela 6.15

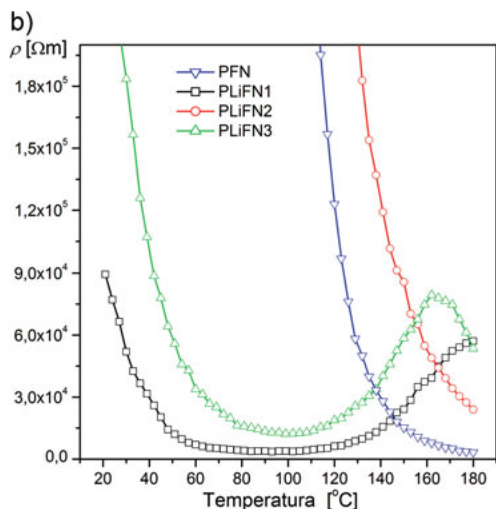
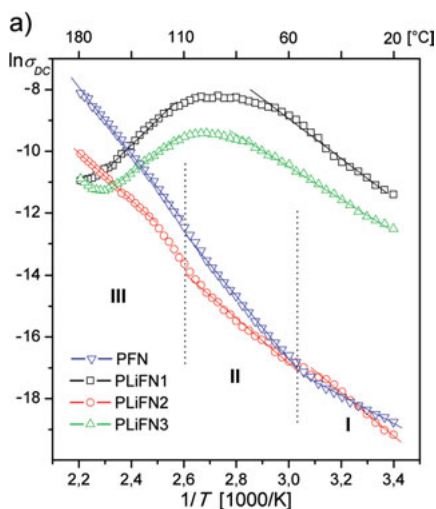
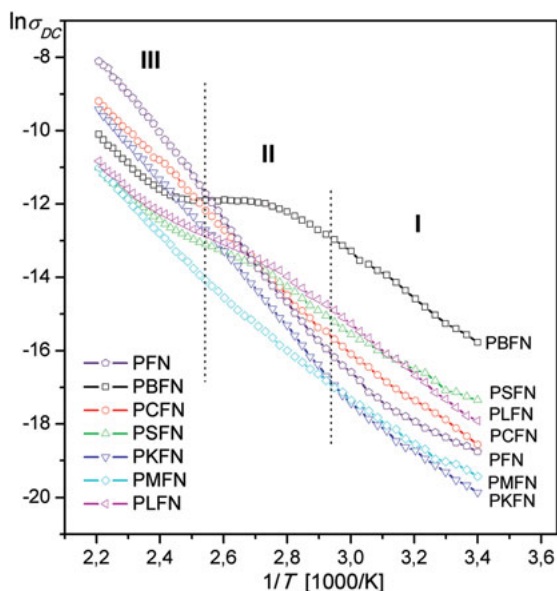
Wpływ domieszek na przewodnictwo elektryczne ceramiki PFN12 — Bochenek i in. [74]

Parametr	PFN	PCFN	PSFN	PKFN	PMFN	PLFN
Domieszka	—	Cr_2O_3	SrCO_3	K_2CO_3	MnO_2	La_2O_3
$\sigma \cdot 10^{-9}$ w T_r [Sm^{-1}]	7,19	8,69	29,20	2,36	3,65	16,70
$\sigma \cdot 10^{-7}$ w T_m [Sm^{-1}]	23,75	20,53	8,87	8,84	2,92	10,01
E_a w I [eV]	0,402	0,526	0,406	0,513	0,459	0,579
E_a w II [eV]	0,892	0,788	0,512	0,908	0,609	0,367
E_a w III [eV]	0,926	0,724	0,643	0,844	0,792	0,607

domieszkując potasem (PKFN) — tabela 6.15. Próbkę o tych składach nie wykazują widocznego potrójnego złamania przebiegów $\ln\sigma_{DC}(1/T)$ — rys. 6.26 [74].

W przypadku ceramiki PFN12 z domieszką litu (PLiFN) duży wpływ na zależność $\ln\sigma_{DC}(1/T)$ ma temperatura spiekania T_s (rys. 6.27, tabela 6.16) [88]. Zastosowanie temperatur spiekania wyższych od 950°C wywołuje pojawienie się efektu PTC-R (rys. 6.27b). Według modelu G.H. Jonkera [92], ma to związek z całkowitą kompensacją stanów powierzchniowych przez polaryzację spontaniczną (P_s), powstającą w T_C w każdym z ziarn półprzewodnika, i z przemianą z fazy paraelektrycznej w ferroelektryczną, w której bariera Schottky'ego zostaje całkowicie stłumiona przez spontaniczną polaryzację domen przylegających do granicy ziarn. Minimum energii swobodnej może być osiągnięte w wyniku idealnego dopasowania się struktur domenowych

Rys. 6.26. Wpływ domieszkowania PFN12 na zależności $\ln\sigma_{DC}(1/T)$. PFN — ceramika niedomieszkowana: PBFN (Ba), PCFN (Cr), PSFN (Sr), PKFN (K), PMFN (Mn), PLFN (La) — Bochenek i in. [74]



Rys. 6.27. Wpływ temperatury spiekania na zależności $\ln\sigma_{DC}(1/T)$ (a) oraz rezystywności (ρ) od temperatury (T) (b) dla ceramiki PFN12 domieszkowanej litem (PLiFN) — Bochenek [88]

w sąsiednich ziarnach ceramiki. Takie dopasowanie domen w stykających się z sobą dwóch ziarnach o odmiennej orientacji krystalograficznej może być osiągnięte na skutek kompensacji stanów powierzchniowych przez ładunki elektryczne, tworząc naładowane warstwy. Gwałtowne powstawanie takich warstw podczas chłodzenia ceramiki z fazy paraelektrycznej do ferroelektrycznej wywołuje natychmiastową likwidację barier potencjału. Na po-

Wpływ domieszki litu na przewodnictwo elektryczne ceramiki PFN12 — Bochenek [88]

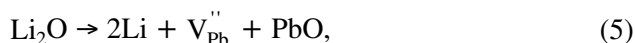
Parametr	PFN	PLiFN1	PLiFN2	PLiFN3
Warunki spiekania	1125°C/2 h		950°C/4 h	950°C/4 h
ρ_{DC} w T_r [Ωm]	$1,39 \cdot 10^8$	$8,93 \cdot 10^4$	$1,61 \cdot 10^8$	$2,73 \cdot 10^5$
$\rho_{DC} T_m$ [Ωm]	$4,21 \cdot 10^5$	$3,92 \cdot 10^3$	$1,66 \cdot 10^6$	$1,28 \cdot 10^4$
E_a w I [eV]	0,402	0,534 0,677	0,566	0,456 0,506
E_a w II [eV]	0,892		0,669	
E_a w III [eV]	0,926		0,664	

wierzchni granic ziarn tworzy się ładunek ujemny, kompensujący zjonizowane poziomy donorowe, a brak barier potencjału na tych granicach ułatwia powstanie ścieżek przewodzących wskroś ceramiki, powodując jej niską rezystywność w temperaturze pokojowej [92].

Ceramika PLiFN2 spiekana w 950°C wykazuje niższe przewodnictwo elektryczne typu p [22] oraz brak efektu PTC-R.

Kationy litu Li^{1+} podstawiane w pozycje żelaza Fe^{3+} powodują powstawanie centrów akceptorowych, których ujemne ładunki elektryczne mogą być kompensowane ładunkiem walencyjnym jonu Pb^{2+} . Jest to związane z przeskokiem ładunku elektrycznego w paśmie donorowym, co jest dominującym mechanizmem przewodnictwa elektrycznego w niskiej temperaturze w ceramice PLiFN (potwierdzają to niskie wartości przewodnictwa elektrycznego).

Przyczyną zmniejszenia przewodnictwa elektrycznego może być także inny mechanizm mikroskopowy. W perowskitowych materiałach ołowiowych zachodzi silne oddziaływanie ścian domenowych z wakansami tlenowymi $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$, które „zakotwiczać” domeny, zmniejszają ich ruchliwość w zewnętrznym polu elektrycznym [24—26]. Wakanse $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ mogą być źródłem pola ładunku przestrzennego. Obecność Li w PFN12 może powodować zmniejszanie liczby $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$, gdyż Li może częściowo zajmować pozycje międzywęzłowe i w wyniku reakcji [26]:



tworzyć dodatkowe wakanse ołowiowe ($V_{\text{Pb}}^{\cdot\cdot}$). W efekcie liczba $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$ się zmniejsza.

- Wprowadzanie bizmutu (3+) w miejsce ołowiu (2+) w ceramice PFN12 jest przyczyną zwiększenia liczby swobodnych nośników ładunku, a defektując strukturę ceramiki, wywołuje zwiększenie w niej liczby ścieżek przewodzących, co w konsekwencji zwiększa przewodnictwo elektryczne (rys. 6.28). Niezależnie od metody syntetyzowania (Ia-K czy Ib-K) wprowadzenie do PFN12 domieszki bizmutu wywołuje wzrost przewodnictwa elektrycznego (tabela 6.17) [89].

Rys. 6.28. Wpływ domieszki bizmutu na zależności $\ln \sigma_{DC}(1/T)$ ceramiki typu PFN12 — Bochenek i in. [89]: PFN1, PBFN1 — synteza metodą Ia-K; PFN2, PBFN2, PBFN3 — synteza metodą Ib-K

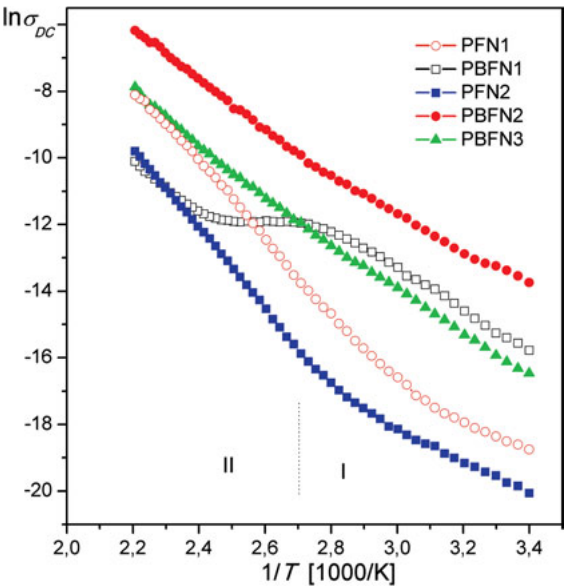


Tabela 6.17

Parametry niedomieszkowanej (PFN) i domieszkowanej (PBFN) ceramiki — Bochenek i in. [89]

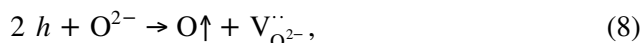
Ceramika	Warunki syntezy T_{synt} / t_{synt}	Warunki spiekania T_s / t_s	$\rho_{exp} \cdot 10^3$ [kg/m ³]	ρ_{DC} w T_r [Ωm]	ρ_{DC} w T_m [Ωm]	E_a w I [eV]	E_a w II [eV]
PFN1	800°C/3 h	1125°C/2 h	8,08	$1,39 \cdot 10^8$	$4,21 \cdot 10^5$	0,45	0,93
PBFN1			7,90	$7,11 \cdot 10^6$	$1,52 \cdot 10^5$	0,54	0,69
PFN2	I etap	1050°C/2 h	8,20	$5,14 \cdot 10^8$	$2,42 \cdot 10^6$	0,42	1,02
PBFN2	1000°C/4 h		7,96	$9,21 \cdot 10^5$	$1,95 \cdot 10^4$	0,44	0,65
PBFN3	II etap 800°C/3 h		8,10	$1,40 \cdot 10^7$	$2,83 \cdot 10^5$	0,57	0,72

□ Niemodyfikowana ceramika PFN12 wykazuje przewodnictwo typu p , które jest wywołane między innymi wyparowywaniem PbO w czasie procesu spiekania, kiedy to w próbce ceramicznej tworzą się wakanse Pb. Wakanse $V_{Pb^{2+}}''$ mogą odgrywać rolę centrum ujemnego ładunku elektrycznego z efektywną wartościowością „-2”. Każdy wakans Pb odgrywa taką rolę, jak domieszka akceptorowa w półprzewodnikach, tzn. że powstanie $V_{Pb^{2+}}''$ wywołuje tworzenie poziomu akceptorowego i dwóch dziur:

$$V_A \rightarrow V_A^{2-} + 2 h, \tag{6}$$

$$V_{Pb^{2+}}'' \rightarrow (\text{centrum ładunku ujemnego})^{2-} + 2 (\text{dziura})^+. \tag{7}$$

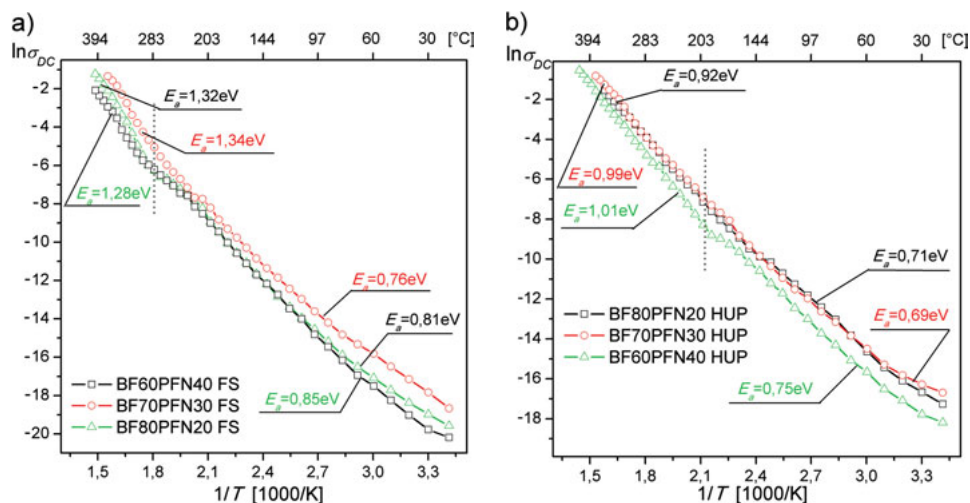
Kationy twardej domieszki mają niższą wartościowość od podstawianych kationów bazowych PFN12, dlatego dla zachowania elektrycznej obojętności w sieci krystalicznej powstają wakanse tlenowe $V_{O^{2-}}^{\cdot\cdot}$. I tak, jeśli dwa kationy Pb^{2+} są podstawione dwoma kationami K^+ , to w sieci krystalicznej powstaje jeden wakan $V_{O^{2-}}^{\cdot\cdot}$, którego nie można usunąć w wyniku obróbki termicznej w atmosferze tlenu [79]. Struktura perowskitu jest złożona z oktaedów tlenowych, a dla zachowania ich stabilności koncentracja wakansów $V_{O^{2-}}^{\cdot\cdot}$ nie może przekroczyć określonego poziomu. Dlatego też w perowskitowym PFN12 obserwuje się tylko niską koncentrację wakansów tlenowych. W wyniku twardego domieszkowania PFN12 zwiększa się koncentracja dziur i ładunek przestrzenny gwałtownie wzrasta. Ten ładunek przestrzenny jest źródłem wewnętrznego pola elektrycznego E_s w ziarnach PFN12. Wewnętrzne pole E_s hamuje ruch domen, a więc z jednej strony utrudnia procesy polaryzowania i przepolaryzowania ceramiki, a z drugiej strony zwiększa stabilność temperaturową i czasową parametrów ceramiki na bazie PFN12. Zamocowanie domen przez swobodne nośniki ładunku elektrycznego leży u podstaw fizycznego mechanizmu zwiększania twardości ferroelektrycznej ceramiki PFN12. Tak więc, wprowadzenie twardej akceptorowej domieszki może zwiększyć przewodnictwo typu p (dziurowe) najwyżej o jeden rząd wartości [94]. Wzrostowi koncentracji dziur towarzyszy wzrost koncentracji wakansów tlenowych ($V_{O^{2-}}^{\cdot\cdot}$) w czasie obróbki cieplnej, zgodnie z równaniem:



co ogranicza dalszy wzrost koncentracji dziur (h).

Konsekwencją miękkiego domieszkowania jest powstawanie wakansów ołowiowych ($V_{Pb^{2+}}^{\cdot\cdot}$) w sieci krystalicznej PFN12. Kationy domieszki mają wyższą wartościowość od Pb^{2+} zajmującego pozycję A w perowskicie ABO_3 . Jeśli dwie pozycje A zostaną zajęte przez kationy domieszki M^{3+} , to w sieci krystalicznej powstaje jeden wakan $V_{Pb^{2+}}^{\cdot\cdot}$, co zapewnia obojętność elektryczną związku. Gdy w miejsce jednego kationu Pb^{2+} wprowadzi się jeden kation M^{4+} , powstaje jeden wakan $V_{Pb^{2+}}^{\cdot\cdot}$. Kationy o wartościowości większej od 4^+ i małych promieniach jonowych lokalizują się w pozycjach B zajmowanych przez kationy Fe^{3+} lub Nb^{5+} . Również w takim przypadku dla zachowania elektrycznej obojętności powstają wakanse $V_{Pb^{2+}}^{\cdot\cdot}$.

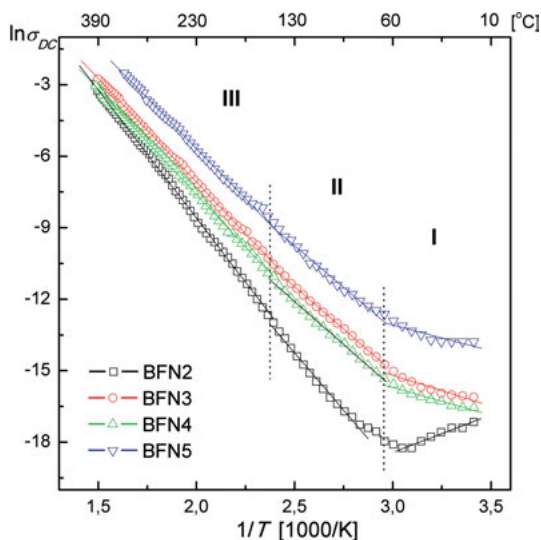
- Roztwory stałe BF-PFN o różnej zawartości BF i PFN wykazują podobny charakter zmian przewodnictwa elektrycznego (rys. 6.29). W temperaturze pokojowej roztwory stałe BF-PFN otrzymane metodą spiekania swobodnego FS cechują niższe wartości konduktywności stałoprądowej w porównaniu ze składami otrzymywanymi prasowaniem na gorąco HUP. W ceramice spiekanej swobodnie występuje większa ilość fazy bezpostaciowej, która ma niższe



Rys. 6.29. Zależności $\ln\sigma_{DC}(1/T)$ dla roztworów stałych BF-PFN:
a — spiekanych swobodnie, **b** — metodą prasowania na gorąco

przewodnictwo elektryczne niż ziarna, tworząc barierę na granicach ziarn [90].

- Czas spiekania ceramiki BFN12 nie wpływa na charakter zmian przewodnictwa elektrycznego (rys. 6.30). Na wykresach $\ln\sigma_{DC}(1/T)$ występują charakterystyczne punkty przegięcia (z trzema obszarami I, II, III), w których zachodzi zmiana energii aktywacji (tabela 6.18), co potwierdza ferroelektryczne właściwości otrzymanego materiału BFN12 [78].



Rys. 6.30. Wpływ czasu spiekania na zależność $\ln\sigma_{DC}(1/T)$ dla ceramiki BFN12 — Bochenek i in. [78]

Tabela 6.18

**Wpływ czasu spiekania na podstawowe właściwości ceramiki BFN12 (grzanie) —
Bochenek i in. [78]**

Parametr	BFN2	BFN3	BFN4	BFN5
Czas spiekania [h]	2	3	4	5
ρ_{DC} w T_r [Ωm]	$2,81 \cdot 10^7$	$9,90 \cdot 10^6$	$8,23 \cdot 10^6$	$9,66 \cdot 10^5$
ρ_{DC} w T_m [Ωm]	$2,50 \cdot 10^3$	$0,57 \cdot 10^3$	$1,04 \cdot 10^3$	$0,15 \cdot 10^3$
E_a w I [eV]	0,2719	0,2227	0,2006	0,1862
E_a w II [eV]	0,8278	0,6161	0,6224	0,6017
E_a w III [eV]	0,9259	0,7482	0,7597	0,7287

6.6. Właściwości piezoelektryczne

Ceramika ferroelektryczna, niezależnie od metody i warunków jej wytworzenia, nie wykazuje właściwości piezoelektrycznych bez wcześniejszego spolaryzowania w zewnętrznym (stałym lub impulsowym) polu elektrycznym. Szczególne znaczenie ma nie tylko stan spolaryzowania (stopień uporządkowania polaryzacji w stosunku do kierunku pola elektrycznego), lecz również jego trwałość oraz stabilność czasowa i temperaturowa.

Polaryzowanie stanowi ważne stadium procesu wytwarzania piezoceramiki [95—97]. Wszystkie metody polaryzowania, ze względu na rodzaj czynników zewnętrznych wywołujących orientację domen ferroelektrycznych w ściśle określonym kierunku, można podzielić na:

- metody, w których polaryzowanie następuje pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego;
- metody bez przyłożenia zewnętrznego pola elektrycznego, lecz na drodze oddziaływania cieplnego (temperatury) i wpływu zewnętrznego naprężenia mechanicznego.

Pod wpływem pola elektrycznego zachodzi orientacja polarnych osi domen wzdłuż kierunków ograniczonych symetrią krystaliczną i możliwie najbliższych kierunkowi pola elektrycznego. Do czynników utrudniającymi orientację domen w procesie polaryzowania należą: pole koercji (E_c), wewnętrzne pola przesunięcia (E_s), przewodnictwo elektryczne (σ), wytrzymałość elektryczna (E_e) lub wewnętrzne naprężenia mechaniczne w ceramice (σ_w).

Spolaryzowane ferroelektryczne materiały ceramiczne są obecnie piezoelektrykami najszerzej stosowanymi w technice. W zasadzie dopiero od odkrycia piezoceramiki można mówić o powszechnym i dynamicznym wykorzystaniu piezoelektryków w technice elektronicznej oraz w wielu innych dziedzinach

nauki i techniki. W piezoelektronice ceramika jest stosowana głównie w postaci źródeł fal ultradźwiękowych dużej (rzędu 1 kW) mocy akustycznej i małej mocy, w paśmie częstotliwości od pojedynczych kiloherców do ok. 100 MHz, jako pasmowe filtry sygnałów elektrycznych w zakresie od kilkudziesięciu kiloherców do kilkudziesięciu megaherców oraz jako elementy funkcjonalne w wielu urządzeniach, w tym np.: stabilizatory, transformatory, modulatory, wzmacniacze parametryczne, powielacze częstotliwości, układy logiczne, sensory, emiterzy elektronów itd. [98—99].

Ograniczenia w zastosowaniach piezoceramiki w miejsce kryształów piezoelektrycznych (kwarcu, LiNbO_3 itd.) wiążą się z trudnością otrzymania piezoceramiki o powtarzalnych parametrach, małą temperaturową i czasową stabilnością tych parametrów, silnymi efektami nieliniowymi, silnym tłumieniem fal ultradźwiękowych itd. Większość wymienionych niedostatków wynika z samej natury piezoceramiki, związanej z technologią jej otrzymywania (ziarnistość, niejednorodność, porowatość).

Wysokie przewodnictwo elektryczne oraz wysokie wartości strat dielektrycznych ceramiki PFN sprawiają, że w wielu przypadkach przeprowadzenie procesu polaryzowania jest bardzo utrudnione, a czasami wręcz niemożliwe. W wielu przypadkach długotrwałe przyłożenie do próbki zewnętrznego, elektrycznego pola polaryzującego albo nie wywołuje efektu spolaryzowania, albo powoduje przebicie próbki. Efekt spolaryzowania wykazywały tylko próbki typu PFN12 o najbardziej jednordonnej mikrostrukturze i najniższym przewodnictwie elektrycznym w temperaturze polaryzowania.

Pozycji literaturowych dotyczących piezoelektrycznych właściwości ceramiki typu PFN jest bardzo niewiele [100]. Wynika to z wymienionych wcześniej trudności procesu polaryzowania. W niniejszej pracy podjęto próbę spolaryzowania i przeprowadzenia badań piezoelektrycznych ceramicznych próbek typu PFN12. Polaryzowanie ceramicznych próbek typu PFN przeprowadzono metodą niskotemperaturową (wysokonapięciową), w której środowiskiem polaryzowania był olej silikonowy. Zewnętrzne pole elektryczne przykładano do próbki za pomocą zasilacza wysokiego napięcia typu Matsusada Precision Inc. HEOPS-5B6. Badanie parametrów piezoelektrycznych spolaryzowanych próbek ceramicznych typu PFN12 przeprowadzono metodą rezonansu — antyrezonansu.

Dla każdej z próbek PFN12 w sposób eksperymentalny dobrano optymalne warunki polaryzowania. W wyższych temperaturach próbki PFN12 wykazywały wysokie przewodnictwo i dodatkowym czynnikiem utrudniającym proces polaryzowania PFN12 był termiczny (cieplny) efekt przebicia. Optymalne warunki polaryzowania były następujące: wartość pola polaryzującego $E_{pol} = 35 \text{ kV/cm}$, temperatura polaryzowania $T_{pol} = 50^\circ\text{C}$, czas polaryzowania $t_{pol} = 2 \text{ h}$.

Obliczone na podstawie badań rezonansu — antyrezonansu średnie parametry piezoelektryczne ceramiki typu PFN12 zestawiono w tabeli 6.19. Wartości piezoelektrycznych parametrów ceramiki PFN12 (współczynników piezo-

Tabela 6.19

Piezoelektryczne parametry ceramiki typu PFN12

Parametr	PFN (Ia-K)	PFN (Ib-K)	PMFN	PLiFN	PLi _{2,0} FN
k_p	0,119	0,217	0,120	0,202	0,139
k_{31}	0,062	0,070	0,053	0,109	0,076
$d_{31} \cdot 10^{-12}$ [C/N]	78,35	69,07	39,42	43,21	58,52
$g_{31} \cdot 10^{-3}$ [Vm/N]	0,69	1,89	1,27	2,87	1,60
$S_{11}^E \cdot 10^{-12}$ [m ² /N]	14,05	26,10	17,37	10,33	16,23
V_R [m/s]	1423	1160	1322	2121	1305

elektrycznych k_p , k_{31} , modułów piezoelektrycznych d_{31} , g_{31} oraz podatności sprężystej S_{11}^E i prędkości propagacji fali akustycznej V_R) są znacznie niższe od parametrów dla typowych materiałów piezoelektrycznych (np. typu PZT). Najwyższe wartości współczynnika sprzężenia elektrycznego k_p charakteryzują ceramikę PFN12 syntetyzowaną dwuetapową metodą (Ib-K) oraz ceramikę PFN12 syntetyzowaną jednoetapowo i domieszkowaną litem PLiFN.

6.7. Właściwości elektromechaniczne

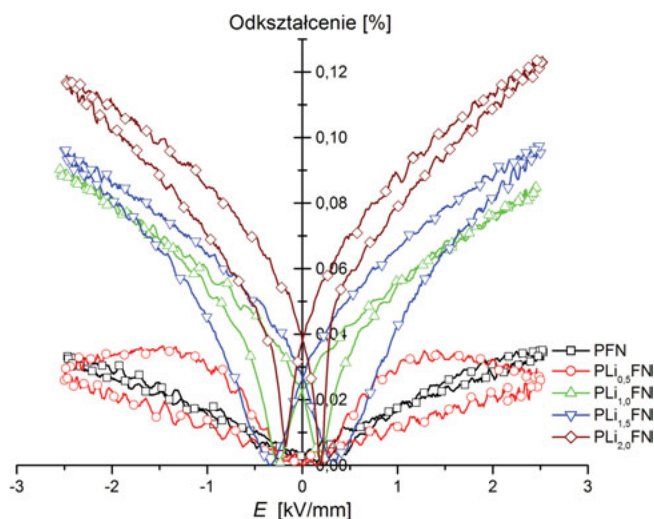
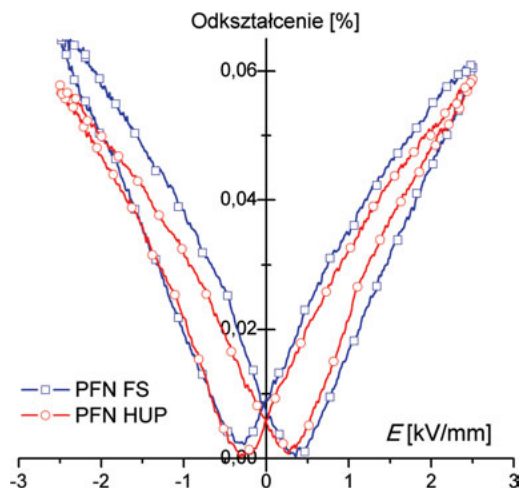
Badania elektromechaniczne polegały na pomiarze zależności względnych odkształceń mechanicznych ceramiki typu PFN12 od amplitudy zmiennego zewnętrznego pola elektrycznego. Przeprowadzono je z zastosowaniem czujnika Philtec Inc. D63 i zasilacza wysokiego napięcia typu Matsusada Precision Inc. HEOPS-5B6.

Ceramika PFN12 syntetyzowana metodą Ib-K wykazuje wysoki stopień koncentracji swobodnych nośników ładunku. Mimo to jej pętla deformacji charakteryzuje się symetrią pod działaniem silnego zmiennego pola elektrycznego. Jest to charakterystyczne dla materiałów ferromiękkich, o małym polu wewnętrznym i niskich wartościach pola koercji. Charakterystyczne pętłe w kształcie „skrzydeł motyli” wykazują względnie niskie wartości naprężeń resztkowych S_{rest} i histerezy H_s . Histerezowy współczynnik odkształceń H_s obliczono według wzoru:

$$H_s = (H_{half} / S_{max}) \cdot 100\% , \quad (9)$$

gdzie: H_{half} — histerezowe odkształcenie dla połowy maksymalnego pola elektrycznego [%], S_{max} — odkształcenie dla maksymalnego stosowanego pola elektrycznego [%].

Rys. 6.31. Pętle względnego odkształcenia ($\nu = 1$ Hz) dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą Ib-K i zagęszczanej spiekaniem swobodnym (FS) lub prasowaniem na gorąco (HUP) [62]



Rys. 6.32. Wpływ domieszki litu w ceramice PFN12 na pętle względnego odkształcenia w funkcji pola elektrycznego ($\nu = 1$ Hz):

a — PFN, **b** — PLi_{0,5}FN, **c** — PLi_{1,0}FN, **d** — PLi_{1,5}FN, **e** — PLi_{2,0}FN

PFN12 zagęszczane metodą spiekania swobodnego (FS) ma większe wartości naprężeń resztkowych $S_{rest} = 0,0087\%$ i histerezy odkształceń $H_s = 27,29\%$ w porównaniu z PFN12 zagęszczanym metodą prasowania na gorąco HUP ($S_{rest} = 0,0059\%$ i $H_s = 11,68\%$) — rys. 6.31.

Podobnie jak poprzednio, wykresy odkształcenia od pola elektrycznego dla PFN12 i PLiFN charakteryzuje pętla odkształcenia w kształcie „skrzydeł motyli” (rys. 6.32) [75, 101—102]. W tabeli 6.20 zestawiono wartości współczyn-

**Wpływ domieszki litu na parametry elektromechaniczne ceramiki typu PFN12 —
Bochenek i in. [75]**

Parametr	PFN	PLi _{0,5} FN	PLi _{1,0} FN	PLi _{1,5} FN	PLi _{2,0} FN
Domieszka litu [%at.]	0	0,5	1,0	1,5	2,0
S_{rest} [%]	0,003	0,0015	0,022	0,027	0,038
H_s [%]	6,93	73,50	1,99	19,21	6,69

nika odkształcenia H_s oraz wartość odkształcenia resztkowego S_{rest} [%]. Najwyższe wartości odkształcenia cechują PLiFN o największej zawartości domieszki litu (PLi_{2,0}FN).

6.8. Podsumowanie

- Ceramika PFN otrzymywana metodą Ia wykazuje wysokie wartości przewodnictwa elektrycznego, co utrudnia badania jej charakterystyk temperaturowych oraz wyklucza praktyczne jej zastosowanie.
- Przy dużym x (zwiększeniu zawartości Nb) w $PbFe_{1-x}Nb_xO_3$ zwiększa się ilość fazy pirochlorowej oraz zmniejszają się straty dielektryczne i przewodnictwo elektryczne. Zmniejsza się także wartość przenikalności elektrycznej. Składem o najbardziej optymalnych parametrach dielektrycznych jest ceramika $PbFe_{1/2}Nb_{1/2}O_3$.
- W wyniku kompleksowych badań i prac technologicznych w sposób znaczący obniżono przewodnictwo elektryczne ceramiki typu PFN przez:
 - zoptymalizowanie składu ceramiki typu PFN (o różnej zawartości Fe/Nb);
 - zastąpienie procesu syntezy PFN, w wyniku spiekania wyprasek proszkowych złożonych z prostych tlenków, procesem syntezy, polegającym na kalcynacji mieszaniny prostych tlenków;
 - zastąpienie jednoetapowej syntezy w wyniku spiekania/kalcynacji prostych tlenków dwuetapową syntezą (tzw. metodą kolumbitu);
 - domieszkowanie PFN12 odpowiednimi jonami o niskiej koncentracji (1,0—2,0%at.); szczegółowo przeanalizowano mechanizm przewodnictwa elektrycznego PFN12 niedomieszkowanego i domieszkowanego.
- Niezależnie od zastosowanej technologii oraz składu chemicznego ceramika typu PFN wykazuje charakterystyczne zachowanie właściwości dielektrycznych w okolicach przemiany fazowej, z maksimum przenikalności elektrycznej w temperaturze T_m .

- Warunkiem koniecznym do spolaryzowania ceramiki typu PFN jest zmniejszenie jej przewodnictwa elektrycznego podczas technologicznego procesu jej otrzymywania. Ceramika typu PFN o większych ziarnach, lecz o większej jednorodności wykazuje wyższe wartości parametrów piezoelektrycznych. Wyższe wartości parametrów piezoelektrycznych charakteryzują ceramikę PFN12 syntetyzowaną metodą dwuetapową w porównaniu z PFN12 syntetyzowaną metodą jednoetapową. Domieszkowanie podstawowego składu PFN12 manganem lub litem w jednoetapowej metodzie syntetyzowania poprawia zespół piezoelektrycznych parametrów ceramiki typu PFN12.
- Najlepszy zespół właściwości ferroelektrycznych jest charakterystyczny dla ceramiki typu PFN12 syntetyzowanej metodą 1b-K HUP lub FS. Otrzymana w ten sposób ceramika ze względu na kalcynację proszku ma największą gęstość, najlepszą strukturę krystaliczną (bez obecności fazy pirochlorowej) i mikrostrukturę. Mikrostruktura takiej ceramiki odznacza się najbardziej jednorodnym, małym i gęsto upakowanym ziarnem o prawidłowo wykryształizowanym kształcie. Parametry te wpływają pozytywnie na jej właściwości dielektryczne (wysokie wartości przenikalności elektrycznej, niskie straty dielektryczne), pętlę histerezy dielektrycznej oraz na obniżenie przewodnictwa elektrycznego. Dzięki temu ceramika syntetyzowana metodą 1b-K nie ulega przebiciu podczas polaryzowania i wykazuje najlepsze właściwości piezoelektryczne.
- Ceramika PFN12 syntetyzowana metodami chemicznie mokrymi (metody IIa-c) jest dwufazowa (występowanie fazy pirochlorowej) i odznacza się zwiększonym przewodnictwem elektrycznym, a także podwyższonymi stratami dielektrycznymi, co uniemożliwiało spolaryzowanie próbek. Po syntezie otrzymywano drobny proszek, jednak materiał ten wykazuje tendencję do tworzenia aglomeratów, które podczas spiekania sprzyjają powstawaniu porów zamkniętych, co skutkuje zmniejszeniem gęstości takiej ceramiki i pogorszeniem właściwości ferroelektrycznych.
- Domieszkowanie PFN12 syntetyzowanej metodą 1a-K w niewielkich ilościach pierwiastkami o małych promieniach jonowych, podstawianych w miejsce Fe/Nb, wpływa pozytywnie na strukturę krystaliczną, mikrostrukturę i gęstość ceramiki, a ceramika pozbawiona jest fazy pirochlorowej. Pętla histerezy dielektrycznej takiej ceramiki jest nasycona, a przewodnictwo elektryczne i straty dielektryczne — obniżone.

7

Właściwości magnetyczne ceramiki typu PFN

7.1. Wprowadzenie

Warunkiem wystąpienia w materiałach stanu ferromagnetycznego jest obecność w atomach nieskompensowanych spinowych momentów magnetycznych, które mogą istnieć z niezapełnionymi poziomami (powłokami) i podpoziomami (podpowłokami). Nie dotyczy to poziomów walencyjnych. Źródłem magnetyzmu w takich materiałach może być jądro atomowe (magnetyczny moment jądra) i elektrony (magnetyczny moment orbitalny, magnetyczny moment spinowy). W ferromagnetykach głównymi źródłami magnetyzmu są magnetyczne momenty spinowe elektronów, a elementarnymi nośnikami magnetyzmu — elektrony podpowłoki 3d, np.: Fe ($3d^6$), Co ($3d^7$), Ni ($3d^8$), Mn ($3d^5$). Atomy z niezapełnionymi poziomami mają pierwiastki grupy przejściowej (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt) oraz pierwiastki ziem rzadkich (Gd, Dy, Er, Tb, Ho, Yb). Pierwiastki te z reguły wykazują silny paramagnetyzm, lecz tylko Fe, Co, Ni, Gd, Tb, Dy, Ho i Er są ferromagnetyczne. Zarówno monokryształy, jak i ceramikę typu PFN w niskich temperaturach (poniżej -120°C) cechują właściwości magnetyczne [np.: 3, 16, 40, 43, 103—104]. Dotyczy to również bezołowiowej ceramiki BFN [78, 105].

Właściwości magnetyczne wytworzonych multiferroików ceramicznych typu PFN badano:

- klasycznymi metodami magnetycznymi,
- metodami spektroskopii Mössbauera.

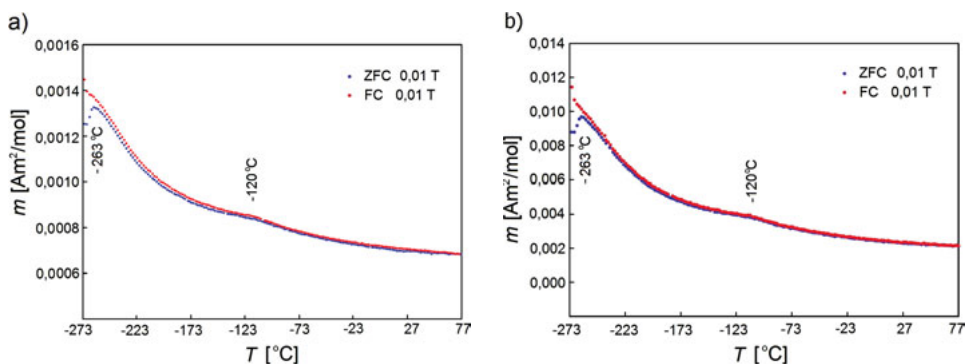
W statycznych pomiarach magnetycznych badano magnetyzację (m) w funkcji temperatury (od -271°C do $+73^{\circ}\text{C}$) i izotermicznie, używając magnetometrów MPMS SQUID. Zależności magnetyzacji od temperatury rejestrowano w zerowym i niezerowym polu magnetycznym, w procesie chłodzenia. Celem tych badań było wyznaczenie temperatur magnetycznych przemian fazowych oraz zbadanie ich charakteru.

Dynamiczne pomiary magnetyczne służyły badaniu relaksacji magnetycznej. Rzeczywista i urojona składowa AC magnetycznej podatności były mierzone za pomocą układu MPMS SQUID polem magnetycznym AC o amplitudzie 0,3 mT i częstotliwości od 1 Hz do 1 kHz, w temperaturach od -271°C do $+10^{\circ}\text{C}$ [np. 106].

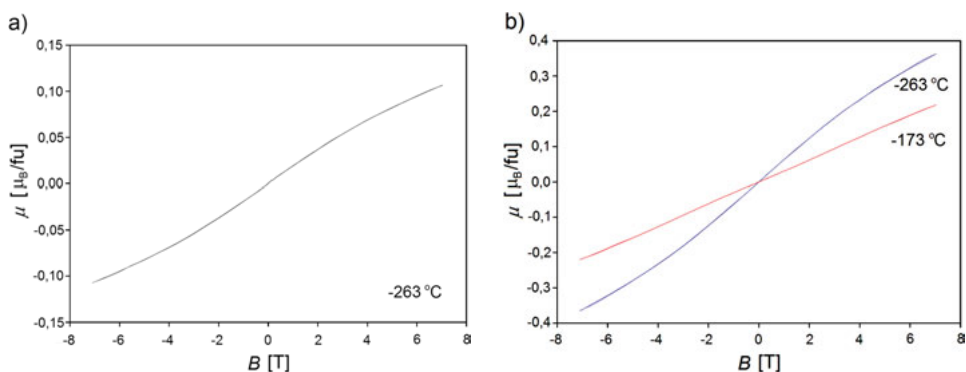
7.2. Klasyczne pomiary magnetyczne

Z klasycznych badań magnetycznych wynikają następujące wnioski:

- Ceramika typu PFN, oprócz właściwości ferroelektrycznych, wykazuje także właściwości magnetyczne (antyferromagnetyczne).
- Zmiana warunków zagęszczania nie wpływa na zależność magnetyzacji od temperatury $m(T)$ ceramiki PFN12 (rys. 7.1). Na zależnościach $m(T)$ dla ce-



Rys. 7.1. Zależności magnetyzacji (m) od temperatury dla ceramiki PFN12 otrzymanej metodą Ib-K: a — FS, b — HUP

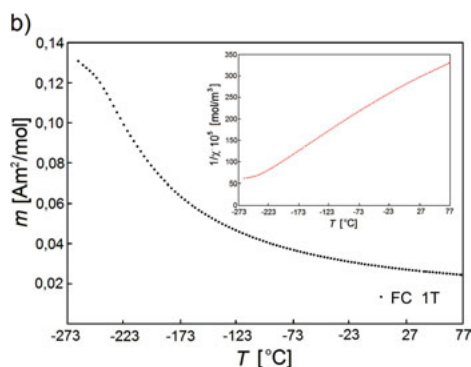
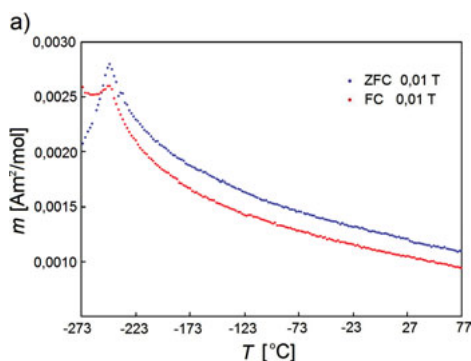
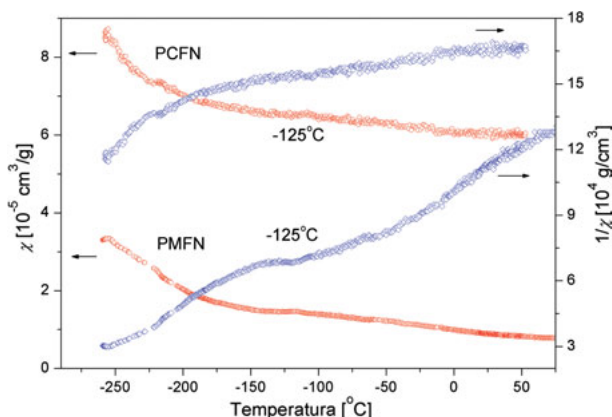


Rys. 7.2. Magnetyczna pętla histerezy dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą Ib-K: a — FS, b — HUP

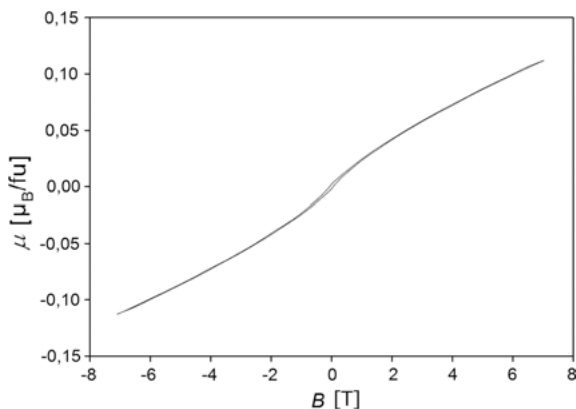
ramiki PFN12 syntetyzowanej metodą Ia-K i zagęszczanej metodą FS lub HUP występują dwa maksima w temperaturze ok. $T_{M1} = -120^{\circ}\text{C}$ oraz ok. $T_{M2} = -263^{\circ}\text{C}$. Mogą one być związane z antyferromagnetycznymi przemianami fazowymi AFM-AFM lub z zachowaniem typu szkła spinowego [106].

- Metoda zagęszczania (FS lub HUP) dla ceramiki typu PFN12 wpływa na pętle histerezy magnetycznej $\mu(B)$ (rys. 7.2).
- Domieszkowana chromem (PCFN) i manganem (PMFN) ceramika typu PFN12 wykazuje także dwa charakterystyczne piki na zależnościach $\chi(T)$ oraz $1/\chi(T)$: pierwszy w temperaturze ok. -125°C (w przypadku PMFN znacznie wyraźniejszy niż dla PCFN), drugi — w niskiej temperaturze (dla PCFN -266°C oraz dla PMFN -269°C). Wyższe wartości podatności magnetycznej χ cechują ceramikę PCFN (rys. 7.3).
- Na zależnościach magnetyzacji od temperatury ($B = 0,01\text{ T}$) dla ceramiki BFN12 występuje wyraźne maksimum w $T_N = -248^{\circ}\text{C}$, związane z magnetyczną przemianą fazową (rys. 7.4a). Dla $B = 1\text{ T}$ wartości magnetyzacji

Rys. 7.3. Zależności stałoprądowej podatności magnetycznej χ oraz odwrotności podatności magnetycznej $1/\chi$ od temperatury dla ceramiki typu PFN12 domieszkowanej chromem i manganem



Rys. 7.4. Zmiany (a) magnetyzacji $m(T)$, mierzonej w polu 0,01 T (ZFC — chłodzonej w zerowym polu; FC — chłodzonej w polu) oraz (b) magnetyzacji $m(T)$ i $1/\chi(T)$ (rysunek wewnątrz), mierzone w polu 1 T dla ceramiki BFN12 — Bochenek i in. [78]

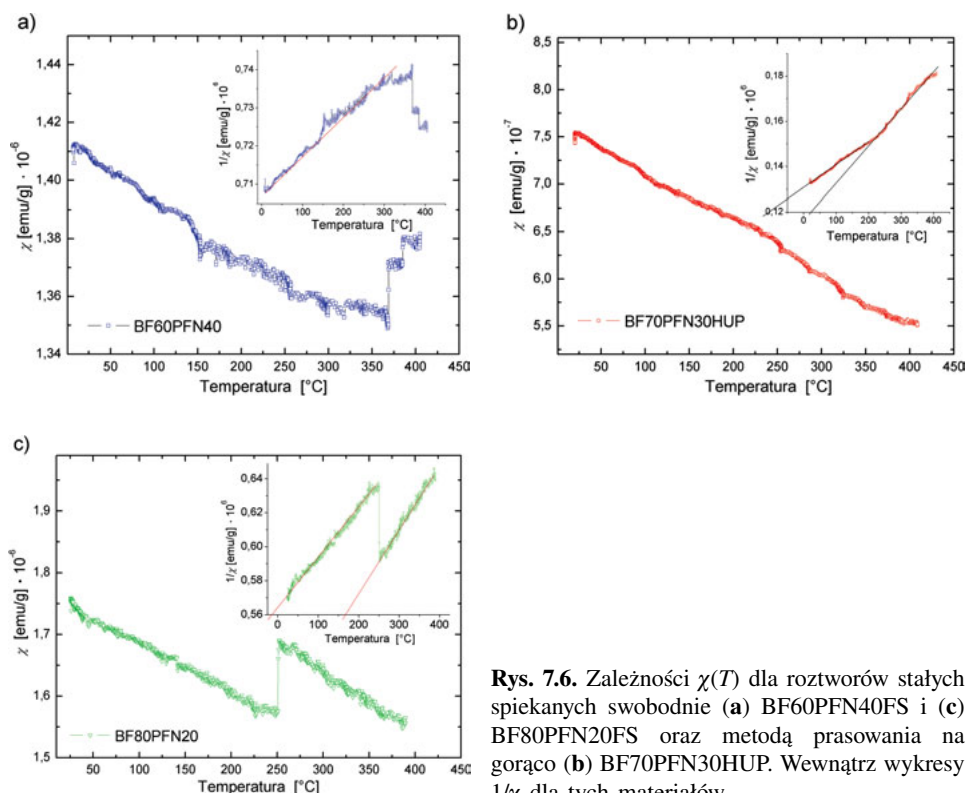


Rys. 7.5. Wąska magnetyczna pętla histerezy dla ceramiki BFN12 w $T = -263^\circ\text{C}$ — Bochenek i in. [78]

są wyższe, a maksimum $m(T)$ staje się rozmyte (rys. 7.4b). Ceramika BFN12 do temperatury 77°C nie wykazuje liniowej zależności $1/\chi(T)$ (wykres wewnątrz rys. 7.4b) i osiąga minimum w ok. -248°C [78]. Zależność $\mu(B)$ w $T = -263^\circ\text{C}$ dla ceramiki BFN12 ma postać wąskiej magnetycznej pętli histerezy, która ujawnia słaby ferromagnetyzm (rys. 7.5) [78].

□ Magnetyczne właściwości wykazują również roztwory stałe PFN-BF:

- roztwór stały BF60PFN40 (FS) (rys. 7.6a) w zakresie temperatur $27\text{—}177^\circ\text{C}$ wykazuje prostoliniowy odcinek odwrotności podatności magnetycznej w funkcji temperatury $1/\chi(T)$, z paramagnetyczną temperaturą Curie-Weissa ok. 2°C ; dla wyższych temperatur zależność $1/\chi(T)$ nie wykazuje liniowości, co oznacza, że w próbce zachodzi proces prowadzący do skokowego przejścia fazowego (I rodzaju) występującego w temperaturze ok. 390°C ;
- dla roztworu stałego BF70PFN30 (HUP) (rys. 7.6b) obserwuje się dwa prostoliniowe odcinki krzywych $1/\chi(T)$: pierwszy w zakresie $57\text{—}227^\circ\text{C}$ i drugi w granicach $227\text{—}402^\circ\text{C}$; wartości temperatur Curie-Weissa wynoszą odpowiednio -101°C oraz 21°C ; widoczne w temperaturze ok. 280°C przejście fazowe nie jest skokowe (II rodzaju); wartości temperatur Curie-Weissa dla tego roztworu stałego wskazują, że po wystąpieniu w próbce przejścia fazowego następuje wzmocnienie sprzężenia momentów magnetycznych, w porównaniu z siłą tego sprzężenia sprzed wystąpienia przejścia;
- roztwór stały BF80PFN20 (FS) (rys. 7.6c) wykazuje także dwa prostoliniowe odcinki krzywych $1/\chi(T)$; wartości temperatur Curie-Weissa wynoszą odpowiednio -16°C i 169°C ; w temperaturze ok. 250°C obserwowane jest skokowe przejście fazowe (I rodzaju); sprzężenie momentów magnetycznych, po zaistnieniu przejścia fazowego, ulega w tym przypadku jeszcze większemu wzmocnieniu w porównaniu z efektem obserwowanym w próbce roztworu stałego BF70PFN30 (HUP);



Rys. 7.6. Zależności $\chi(T)$ dla roztworów stałych spiekanych swobodnie (a) BF60PFN40FS i (c) BF80PFN20FS oraz metodą prasowania na gorąco (b) BF70PFN30HUP. Wewnątrz wykresy $1/\chi$ dla tych materiałów

— wyższe wartości względnej podatności magnetycznej wykazuje próbka roztworu stałego BF70PFN30 (HUP) zagęszczana metodą prasowania na gorąco.

7.3. Spektroskopia Mössbauera

Spektroskopia mössbauerowska opiera się na zjawisku rezonansowej emisji i absorpcji kwantu promieniowania γ między dwoma jądrami tego samego izotopu, znajdującymi się w strukturze fazy skondensowanej. Taki przekaz możliwy jest tylko wtedy, gdy pęd odrzutu obu jąder — w czasie emisji lub absorpcji kwantu promieniowania γ — jest przejęty przez cały kryształ. Wzbudzony poziom jądra mössbauerowskiego na skutek występowania oddziaływań nadsubtelnych może ulegać przesunięciu w skali energii oraz rozszczepieniu. Do najważniejszych rodzajów oddziaływań zaliczamy: elektryczne oddziaływanie monopolowe, elektryczne oddziaływanie kwadrupolowe oraz magnetyczne od-

działywanie dipolowe. Elektryczne oddziaływanie monopolowe przesuwają poziomy jądrowe (zarówno podstawowe, jak i wzbudzone) w skali energii. Oddziaływanie kwadrupolowe rozszczepia poziom wzbudzony na dwa podpoziomy. Magnetyczne oddziaływanie dipolowe rozszczepia poziom wzbudzony na cztery podpoziomy, natomiast poziom podstawowy — na dwa podpoziomy.

Z eksperymentalnie wyznaczonych wielkości rozszczepień, przesunięć i natężeń poszczególnych składowych linii gamma można wyznaczyć natężenie pola magnetycznego i gradient pola elektrycznego, a także — w pewnych przypadkach — określić ich orientację względem osi krystalograficznych. Na podstawie tego typu danych można również wnioskować o strukturze krystalomagnetycznej kryształu oraz symetrii geometrycznej i elektrycznej najbliższego otoczenia nuklidu mössbauerowskiego [107].

Na podstawie przesunięcia izomerycznego IS można uzyskać informacje dotyczące wiązań chemicznych, w których uczestniczą atomy mössbauerowskie [107—108].

Analiza efektów rozszczepienia kwadrupolowego QS stwarza możliwość sprawdzenia wyników analizy rentgenostrukturalnej i określenia geometrycznej (lub elektrycznej) symetrii tej pozycji sieciowej, którą zajmuje jądro mössbauerowskie. Rozczepienie kwadrupolowe może być również źródłem informacji o konfiguracji elektronów w atomie, a więc między innymi o jego wartościowości.

Badania ceramiki i monokryształów typu PFN metodą spektroskopii mössbauerowskiej należą do rzadkości [109—110]. Jest to związane z trudnościami pomiarowymi związków zawierających w swym składzie ołów, gdyż jest to pierwiastek silnie absorbujący promieniowanie.

W niniejszej pracy badania mössbauerowskie ceramiki typu PFN zostały przeprowadzone z zastosowaniem spektrometru firmy POLON. Dla rejestracji w układzie transmisyjnym źródłem mössbauerowskim była matryca $^{57}\text{Co/Rh}$ o aktywności 30 mCi.

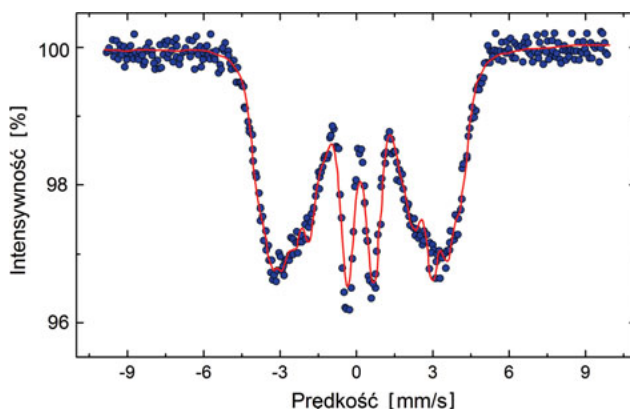
Spektroskopię mössbauerowską, z jednoczesną analizą rentgenowską, wykorzystano do określania warunków optymalizacji wytwarzania jednofazowych oraz jednorodnych fizycznie i chemicznie ceramicznych ferroelektromagnetyków typu PFN i BFN. Badania dotyczyły także kinetyki tworzenia się fazy PFN12 w wyniku syntezy mechanicznej podczas wysokoenergetycznego mielenia mieszaniny sproszkowanych tlenków (rozdział 3.4).

Na podstawie badań mössbauerowskich można sformułować następujące wnioski:

- Analiza mössbauerowska materiału typu PFN wykazała, że jony Fe i Nb w pozycjach B perowskitowej komórki elementarnej umiejscawiają się niecentrosymetrycznie i rozłożone są w przypadkowy sposób.
- W przypadku mössbauerowskich badań przeprowadzonych po procesie syntezy, zarówno w niedomieszkowanych (metoda Ib-K), jak i w domieszkowa-

nich składach typu PFN12 charakteryzujących się jednofazowością, otrzymano widma pochodzące od jednej fazy odpowiadającej związkowi głównemu ($\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$), co potwierdziły także badania rentgenowskie analizowanych próbek.

- W przypadku analizy wpływu temperatury syntezy FeNbO_4 na właściwości PFN12 (w dwuetapowej metodzie syntetyzowania) można stwierdzić, że skład PFN12 o najniższej temperaturze syntezy FeNbO_4 odznaczają się magnetycznym widmem pochodzącym od związku głównego i cechuje je najbardziej równomierne rozłożenie atomów w pozycjach B związku. Ten sposób syntetyzowania FeNbO_4 , podczas pierwszego etapu procesu technologicznego PFN, wydaje się więc najbardziej optymalny w niskich temperaturach (1000—1050°C/4 h). Zwiększenie temperatury syntezy zmniejsza ilość procentową fazy głównej ($\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$) kosztem pozostałych faz.
- Na podstawie uzyskanych wyników badań rentgenowskich domieszkowanych składów ceramiki typu PFN12 i analizy badań mössbauerowskich wykazano, że próbki mają jednofazowe widma magnetyczne charakteryzujące się rozkładem nadsubtelnego pola magnetycznego. Stwierdzono, że najbardziej równomierne rozłożenie atomów w pozycjach B związku jest charakterystyczne dla składu PMFN oraz PCFN.
- Ceramikę PFN12 syntetyzowaną metodą jednoetapową (Ia) cechują wysokie wartości magnetycznego pola nadsubtelnego. Ten sposób syntezy sprawia, że w produkcie zsyntetyzowanym występować mogą pozostałości użytych substratów, które mimo procesu spiekania nie ulegają całkowitej syntezie. Wysoka wartość magnetycznego pola nadsubtelnego powodowana jest prawdopodobnie obecnością substratów związanych z wysoką koncentracją żelaza (Fe_2O_3).
- W przypadku materiału BFN12 widma mössbauerowskie (rys. 7.7) potwierdzają występowanie fazy Fe_2O_3 oraz kilku faz z obecnością Fe, w tym fazy pochodzącej od głównego związku $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$.



Rys. 7.7. Widmo Mössbauera dla BFN12

7.4. Efekt magnetoelektryczny

Wielkość efektu magnetoelektrycznego w multiferroikach jest określona przez właściwości magnetostrykcyjne i piezoelektryczne materiału. Efekt magnetoelektryczny w multiferroikach z reguły jest proporcjonalny do napięciowej stałej piezoelektrycznej. Naprężenia generowane w podsystemie piezoelektrycznym są wynikiem mechanicznego sprzężenia między podsystemem magnetostrykcyjnym a piezoelektrycznym i w głównej mierze zależą od sztywności podsystemu piezoelektrycznego. Naprężenia powodują wzrost polaryzacji domen w kierunku rozciągania i spadku polaryzacji domen w kierunku ściskania. Zmiana polaryzacji jest związana ze zmianą gęstości ładunków elektrycznych w pobliżu ścian domenowych, co jest przyczyną indukowania pola elektrycznego w całych domenach.

Niewiele publikacji naukowych dotyczy badań efektu magnetoelektrycznego ceramiki typu PFN [111]. Wynika to z wysokiego przewodnictwa elektrycznego tego materiału, które utrudnia jego spolaryzowanie, a proces polaryzowania ceramicznych próbek w badaniach magnetoelektrycznych jest niezbędny.

W badaniach efektu magnetoelektrycznego metodą dynamiczną (w temperaturze pokojowej) próbkę umieszczono w zewnętrznym stałym polu magnetycznym H_{DC} generowanym przez elektromagnes. Stałe pole było modulowane sinusoidalnie zmiennym polem magnetycznym H_{AC} , wytwarzanym przez cewki Helmholtza. Próbkę umieszczano tak, by oddziałujące na nią pola magnetyczne były skierowane prostopadłe bądź równoległe do kierunku polaryzacji. Napięcie między powierzchniami próbki było mierzone za pomocą wzmacniacza typu Lock-in o dużej impedancji wejściowej, w zależności od natężenia stałego pola magnetycznego i częstotliwości pola modulującego, w zakresie częstotliwości od 10 Hz do 6,5 kHz.

Próbka była elektrycznie spolaryzowana w kierunku prostopadłym do swych płaskich powierzchni. Współczynnik magnetoelektryczny wyznaczano z zastosowaniem stałego i zmiennego pola magnetycznego przykładanego prostopadłe lub równoległe do pola elektrycznego i gładkich powierzchni próbki, na których były naniesione srebrne elektrody przewodzące. Współczynnik magnetoelektryczny α_{ME} określano ze wzoru:

$$\alpha_{ME} = \frac{V}{H_{AC} \cdot d}, \quad (10)$$

gdzie: V — napięcie generowane w wyniku efektu magnetoelektrycznego, H_{AC} — amplituda natężenia sinusoidalnie zmiennego pola magnetycznego oraz d — grubość próbki.

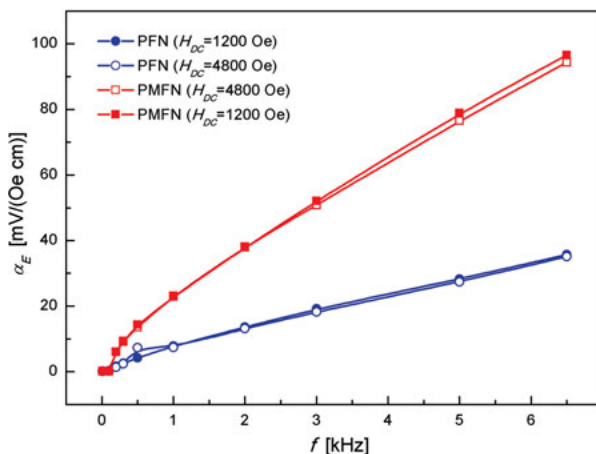
Wyniki badań efektu magnetoelektrycznego zostaną przedstawione na przykładzie ceramiki typu PFN12 — niedomieszkowanej (PFN) i domieszkowanej manganem (PMFN). Materiały te mają bardzo zbliżone właściwości magnetyczne (w temperaturze pokojowej ich podatność magnetyczna jest w przybliżeniu równa 1, a więc są paramagnetykami). Można zatem przyjąć, że magnetostrykcja w tych materiałach jest również bardzo podobna. Z pętli histerezy dielektrycznej wynika, że próbka z dodatkiem Mn ma mniejszą koercję elektryczną, co może powodować wzrost współczynnika magnetoelektrycznego, gdyż w wyniku zmiany gęstości ładunków (w wyniku naprężeń) domeny mogą się łatwiej polaryzować elektrycznie i zwiększać swe rozmiary kosztem domen sąsiednich o nieco innych kierunkach polaryzacji.

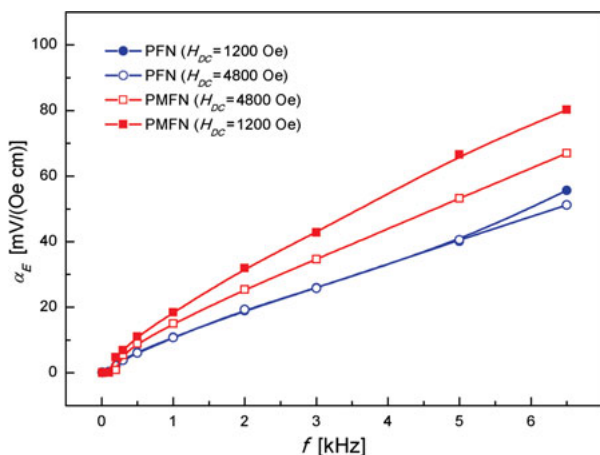
W zakresie częstotliwości 0,5—6,5 kHz współczynnik α_{ME} wzrasta liniowo i nieznacznie spada, gdy statyczne magnetyczne pole zmienia się w granicach 1200—4800 Oe. Poniżej 0,5 kHz efekt magnetoelektryczny zmniejsza się i zanika całkowicie poniżej 0,1 kHz. Dla częstotliwości modulacji pola magnetycznego równego 6,5 kHz współczynnik α_{ME} wynosi — dla PMFN 96 mV/(cmOe), natomiast dla PFN jest trzykrotnie mniejszy (35 mV/(cmOe)).

Współczynnik magnetoelektryczny dla próbki PMFN jest większy niż w przypadku PFN. Z porównania dielektrycznych i piezoelektrycznych parametrów tych składów (tabela 6.6 i 6.19) wynika, że materiał PMFN ma lepsze właściwości dielektryczne (większe ϵ_r i większą oporność), co sprzyja lepszej separacji ładunków, czyli zwiększeniu polaryzacji w materiale, oraz o wiele większy moduł piezoelektryczny g_{31} , co z kolei oznacza, że dla podobnej magnetostrykcji można uzyskać lepszy efekt magnetoelektryczny.

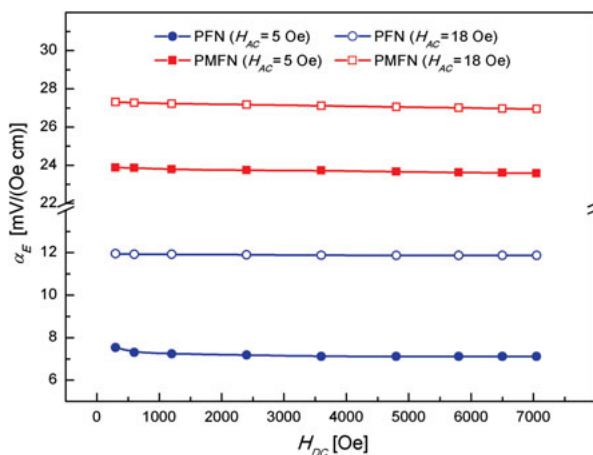
W przypadku polaryzacji prostopadłej do kierunku pól magnetycznych obserwuje się dużą różnicę wartości współczynników magnetoelektrycznych dla PFN i PMFN (rys. 7.8) w porównaniu z polaryzacją elektryczną równoległą do pól magnetycznych (rys. 7.9). W PMFN domeny elektryczne są bardziej rozciągnięte

Rys. 7.8. Współczynnik magnetoelektryczny dla PFN i PMFN w funkcji częstotliwości, pod działaniem stałego pola magnetycznego H_{DC} (1200 Oe i 4800 Oe) modulowanego sinusoidalnie zmiennym polem magnetycznym H_{AC} (5 Oe), dla przypadku polaryzacji prostopadłej do kierunku pól magnetycznych — Bochenek i in. [105]

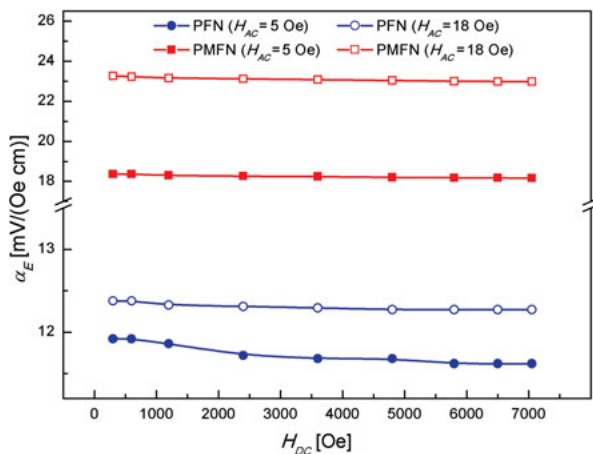




Rys. 7.9. Współczynnik magneto-elektryczny dla PFN i PMFN w funkcji częstotliwości, pod działaniem stałego pola magnetycznego H_{DC} (1200 Oe i 4800 Oe) modulowanego sinusoidalnie zmiennym polem magnetycznym H_{AC} (5 Oe), dla polaryzacji elektrycznej równoległej do pól magnetycznych — Bochenek i in. [105]



Rys. 7.10. Współczynnik magneto-elektryczny dla ceramiki PFN i PMFN w funkcji stałego pola magnetycznego H_{DC} , modulowanego sinusoidalnie zmiennym polem magnetycznym H_{AC} (5 Oe i 18 Oe) przy częstotliwości 1 kHz (kierunek polaryzacji jest prostopadły do kierunku pól magnetycznych) — Bochenek i in. [105]



Rys. 7.11. Współczynnik magneto-elektryczny dla ceramiki PFN i PMFN w funkcji stałego pola magnetycznego H_{DC} , modulowanego sinusoidalnie zmiennym polem magnetycznym H_{AC} (5 Oe i 18 Oe) przy częstotliwości 1 kHz (kierunek polaryzacji elektrycznej jest równoległy do pól magnetycznych) — Bochenek i in. [105]

w kierunku polaryzacji niż w próbce PFN. W wyniku działania naprężeń, przy konfiguracji prostopadłej, następują większe deformacje domen elektrycznych, a co za tym idzie — większe zmiany polaryzacji i mierzonego napięcia na próbce.

Niewielki spadek współczynnika magnetoelektrycznego w zależności od natężenia stałego pola magnetycznego jest spowodowany nieznacznym zmniejszeniem magnetostrykcji ceramiki w wyniku zwiększania natężenia pola magnetycznego [105].

Współczynnik α_{ME} zmniejsza się powoli ze wzrostem DC magnetycznego pola, aż do 7 kOe (rys. 7.10 i 7.11) [105].

Wartości współczynników magnetoelektrycznych otrzymane dla ceramiki PFN i PMFN są porównywalne z wartościami dla jednofazowego materiału magnetoelektrycznego Cr_2O_3 (20 mV/(cmOe)) [112]. W porównaniu z materiałem (Sr-Bi-La)MO₃, gdzie (M = Fe, Ti), wartości α_{ME} dla analizowanych składów są 2—4 razy wyższe [113—114].

7.5. Podsumowanie

- Wszystkie materiały typu PFN cechują właściwości magnetyczne, o czym świadczą między innymi dwa charakterystyczne maksima na wykresach $\chi(T)$. Pierwsze z nich występuje w wyższych temperaturach i jest związane z przemianą fazy paramagnetycznej w magnetyczną, natomiast drugie pojawia się w niższych temperaturach i może być związane z przemianą fazy AFM w AFM lub z przemianą typu szkła spinowego. Właściwości magnetyczne ceramiki typu PFN potwierdziły również badania mössbauerowskie.
- Roztwory stałe PFN-BF w okolicach 230—410°C wykazują anomalie podatności magnetycznej χ , co jest dowodem występowania magnetycznej przemiany fazowej. W tym obszarze temperatury występuje również anomalia w zależności $\varepsilon(T)$. Dowodzi to istnieniu sprzężenia podukładu magnetycznego i elektrycznego w tych materiałach.
- Ceramikę typu PFN12 domieszkowaną manganem (PMFN) charakteryzuje wyższy współczynnik magnetoelektryczny, lepsze właściwości dielektryczne oraz wyższy moduł piezoelektryczny niż w przypadku ceramiki niedomieszkowanej PFN12.
- O wiele silniejszy efekt magnetoelektryczny wykazują kompozyty powstałe przez połączenie materiałów o wysokich właściwościach piezoelektrycznych i materiałów z właściwościami magnetostrykcyjnymi. W takich materiałach wartości współczynnika magnetoelektrycznego są 10—100 razy wyższe niż dla materiału PFN i PMFN (np. w materiale wielowarstwowym ferryt-PZT lub ferryt-BiFeO₃) [115—116].

8

Sprężyste właściwości ceramiki typu PFN

8.1. Wprowadzenie

Wiele właściwości elektromechanicznych ceramiki typu PFN12 silnie zależy od jej struktury domenowej. Ruchliwość ścian domenowych odgrywa bardzo ważną rolę, między innymi w pamięciach ferroelektrycznych.

W multiferroikach może zachodzić sprzężenie trzech podukładów, tzn.: elektrycznego, magnetycznego i sprężystego. Metoda tarcia wewnętrznego (TW) umożliwia analizę procesów uwarunkowanych strukturą domenową multiferroikowej ceramiki. Na podstawie pomiarów TW można uzyskać informacje dotyczące: procesów relaksacyjnych, procesów związanych ze wzajemnym oddziaływaniem ścianek domenowych, przeorientowaniem struktury domenowej, przemianą fazową itp. W punkcie przemiany fazowej struktura krystaliczna ceramiki typu PFN zmienia się z tetragonalnej w regularną, a parametr deformacji tetragonalnej δ_T dąży do zera [117]. Wiąże się z tym zmiana dynamicznego modułu Younga (Y) w punkcie przemiany fazowej zgodnie z zależnością:

$$\frac{\Delta Y}{Y_0} = \frac{3qP^2}{2\delta_T}, \quad (11)$$

gdzie: P — polaryzacja spontaniczna, Y — moduł Younga poniżej temperatury Curie, Y_0 — moduł Younga powyżej temperatury Curie, δ_T — parametr deformacji tetragonalnej, q — współczynnik elektrostrykcji.

Natomiast szerokość domeny L opisana jest następującą zależnością [117]:

$$L = MG^{\frac{1}{2}} \cdot \frac{1}{\delta_T}, \quad (12)$$

gdzie: M — stała, G — rozmiar granicy, δ_T — parametr deformacji tetragonalnej.

W fazie paraelektrycznej parametr deformacji tetragonalnej $\delta_T \Rightarrow 0$ na skutek przejścia do struktury regularnej, a szerokość domeny $L \Rightarrow \infty$, co prowadzi do zaniku struktury domenowej w tej fazie.

Prac dotyczących badań tarcia wewnętrznego w ceramice typu PFN jest niewiele [118]. Próbkki muszą mieć odpowiedni kształt i wymiary płytek prostopadłościennych, a badanie tych zjawisk wymaga specjalnego stanowiska. W niniejszej pracy otrzymano ceramiczne próbki typu PFN o określonych kształtach, a do pomiarów parametrów mechanicznych posłużył relaksator częstotliwości akustycznych typu RAK-3. Pozwalał on wyznaczać tarcie wewnętrzne w zakresie częstotliwości akustycznych 100—1500 Hz (co 0,5 Hz), w przedziale temperatur od ok. -133°C do $+527^{\circ}\text{C}$. Wartości modułu Younga (Y) wyliczono z zależności [119]:

$$Y = 94,68 \left(\frac{l_r}{h} \right)^3 \frac{m_d}{b} f_r^2, \quad (13)$$

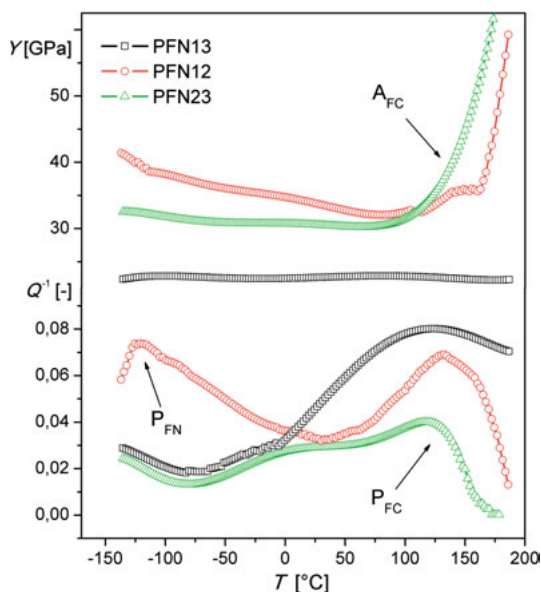
gdzie: f_r — częstotliwość rezonansowa drgającej próbki, l — długość próbki w formie płytki prostopadłościennej, h — grubość próbki, b — szerokość próbki, m_d — masa drgającej części próbki.

8.2. Tarcie wewnętrzne i moduł Younga

Z temperaturowych zależności modułu Younga $Y(T)$ oraz tarcia wewnętrznego $Q^{-1}(T)$ uzyskanych dla ceramiki typu PFN wynikają następujące wnioski:

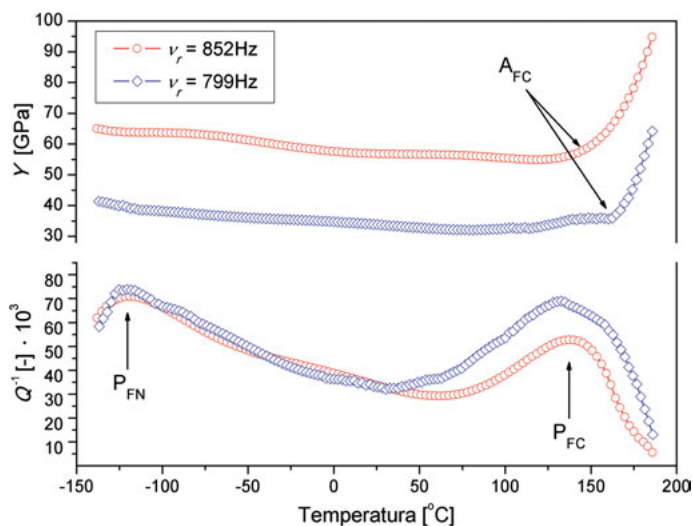
- Na zależnościach $Q^{-1}(T)$ w próbkach typu PFN o różnej zawartości Fe/Nb (rys. 8.1) obserwuje się wyraźne zmiany wartości Y w postaci minimum A_{FC} , korelujące z maksimum tarcia wewnętrznego P_{FC} (w przedziale temperatur ok. $77\text{—}187^{\circ}\text{C}$ dla próbek o składach PFN12 oraz PFN23). Takie zachowanie się pików P_{FC} powiązane z gwałtownym wzrostem wartości modułu Younga Y powyżej minimum A_{FC} świadczy o tym, że jest on związany z przemianą fazową ferroelektryk \Leftrightarrow paraelektryk. W przypadku ceramiki PFN13 zależność $Y(T)$ ma stałą wartość, natomiast na przebiegu $Q^{-1}(T)$, w zakresie temperatur ok. $27\text{—}187^{\circ}\text{C}$, widoczne jest rozmycie przemiany fazowej [80]. W niskich temperaturach dla ceramiki PFN12 widoczny jest rozmyty pik tarcia wewnętrznego P_{FN} (związany z przemianą paramagnetyk \Leftrightarrow antyferromagnetyk), występujący w temperaturze ok. -125°C , natomiast dla ceramiki o składach PFN13 i PFN23 nie obserwuje się tych anomalii. Na podstawie wcześniejszych badań magnetycznych można wnioskować, że maksimum P_{FN} jest związane z przemianą paramagnetyk \Leftrightarrow antyferromagnetyk w temperaturze

Rys. 8.1. Zależności $Y(T)$ (a) oraz $Q^{-1}(T)$ (b) dla ceramiki $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ o różnej zawartości Fe/Nb — Bochenek i in. [80]: a — PFN13 dla $x = 2/3$; b — PFN12 dla $x = 1/2$; c — PFN23 dla $x = 1/3$



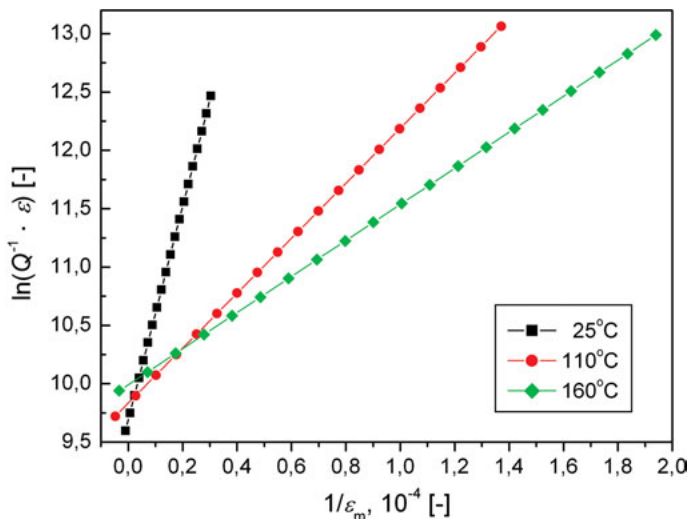
Néela. Największą wartość Y w T_p ma ceramika PFN12 $Y = 42$ GPa, natomiast ceramika PFN23 oraz PFN13 wykazują niskie wartości Y (odpowiednio 32 GPa i 22 GPa), co w praktyce może być przyczyną ich małej odporności na pękanie.

- Dla ceramiki $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ syntetyzowanej metodą Ib-K przeprowadzono badania $Y(T)$ i $Q^{-1}(T)$ dla dwóch częstotliwości rezonansowych ν_r (799 Hz



Rys. 8.2. Wpływ częstotliwości rezonansowej próbki na zależności $Y(T)$ i $Q^{-1}(T)$ dla ceramiki PFN syntetyzowanej metodą Ib-K — Bochenek i in. [119]

i 852 Hz w T_p). Ze wzrostem wartości częstotliwości ν_r wzrasta wartość Y (rys. 8.2) [119]. Na krzywych $Y(T)$ ze zmianą częstotliwości rozmyta przemiana fazowa ferroelektryk \Leftrightarrow paraelektryk P_{FC} (w przedziale temperatur 117—192°C) nie zmienia położenia. Zmiany $Y(T)$ i $Q^{-1}(T)$ odpowiadają temperaturowemu zakresowi rozmytej przemiany fazowej wynikającej z pomiarów dielektrycznych ($\varepsilon(T)$) [120]. Rozmyty pik P_{FN} w niskich temperaturach, związany z przemianą podukładu magnetycznego w temperaturze Néela, występuje w przedziale temperatur ok. –113—–152°C i nie zależy od częstotliwości ν_r .



Rys. 8.3. Zależności $\ln(Q^{-1} \cdot \varepsilon_m) = f(1/\varepsilon_m)$ dla ceramiki PFN otrzymanej metodą Ib — Bochenek i in. [119]

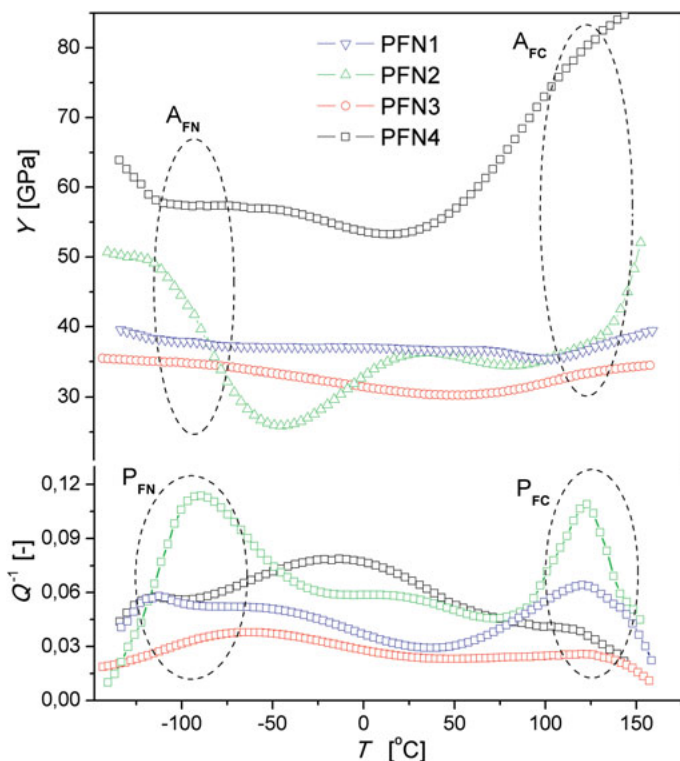
- Pomiaru amplitudowych zależności tarcia wewnętrznego w funkcji odkształcenia próbki $Q^{-1}(1/\varepsilon_m)$ dla ceramiki PFN otrzymanej metodą Ib przedstawiono na rys. 8.3. Amplitudową zależność tarcia wewnętrznego opisuje następujące wyrażenie:

$$Q^{-1} = \frac{C_1}{\varepsilon} \exp\left(\frac{C_2}{\varepsilon}\right), \quad (14)$$

gdzie: $C_2 = (K \cdot a \cdot \delta)/L_C$; K , a , δ — stałe materiałowe. Analizę otrzymanych zależności przeprowadzono według modelu A. Granata i K. Lücke'a, w którym przyjmuje się, że dyslokacje są kotwiczone przez defekty punktowe. Prostoliniowe zależności (rys. 8.3) świadczą o tym, że ściankę domonową można potraktować jako zbiór linii dyslokacyjnych. Otrzymano następujące wartości współczynników C_2 i L_C : dla $T = 298$ K — $C_2 = 9,68$,

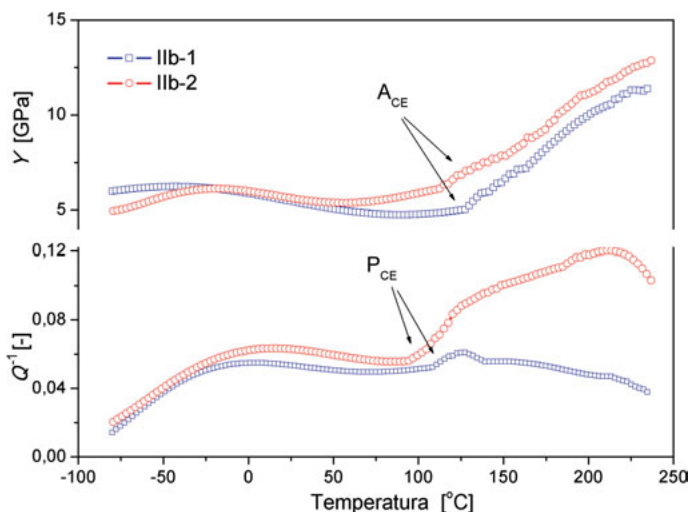
$L_C = 1$; dla $T = 383$ K — $C_2 = 2,49$, $L_C = 3,9$, oraz dla $T = 433$ K — $C_2 = 1,54$, $L_C = 9,9$). Wzrost wartości L_C ze wzrostem temperatury wskazuje na coraz większe rozmiary ścianek domenowych, co jest potwierdzeniem zmian zachodzących na skutek przemiany fazowej [119].

- Dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą Ib, o różnych temperaturach syntezy FeNbO_4 , również występuje minimum A_{FC} na zależnościach $Y(T)$ — rys. 8.4, które odpowiada maksimum P_{FC} na zależnościach $Q^{-1}(T)$. Wartości modułu Younga dla próbek ceramiki PFN1, PFN2, PFN3 zawierają się w przedziale ~ 30 — ~ 50 GPa. Dla ceramiki PFN4 wartości Y są wyższe i wynoszą ok. 65—90 GPa. Świadczyć to może o dodatkowych naprężeniach, które powstały w trakcie procesu otrzymywania próbek [76].
- Charakterystyczne anomalie $Y(T)$ i $Q^{-1}(T)$ w obszarze przemiany fazowej obserwuje się również dla ceramiki syntetyzowanej metodą zolowo-żelową (metodą IIb). W punkcie przemiany fazowej widoczne są charakterystyczne minima A_{CE} , korelujące z maksimami P_{CE} , obserwowanymi na zależnościach $Q^{-1}(T)$ — rys. 8.5.



Rys. 8.4. Zależności $Q^{-1}(T)$ i $Y(T)$ dla ceramiki PFN12 syntetyzowanej metodą Ib-K (FS) dla temperatur syntezy FeNbO_4 — Bochenek i in. [76]:

PFN1 — 1000°C; PFN2 — 1050°C; PFN3 — 1100°C; PFN4 — 1150°C



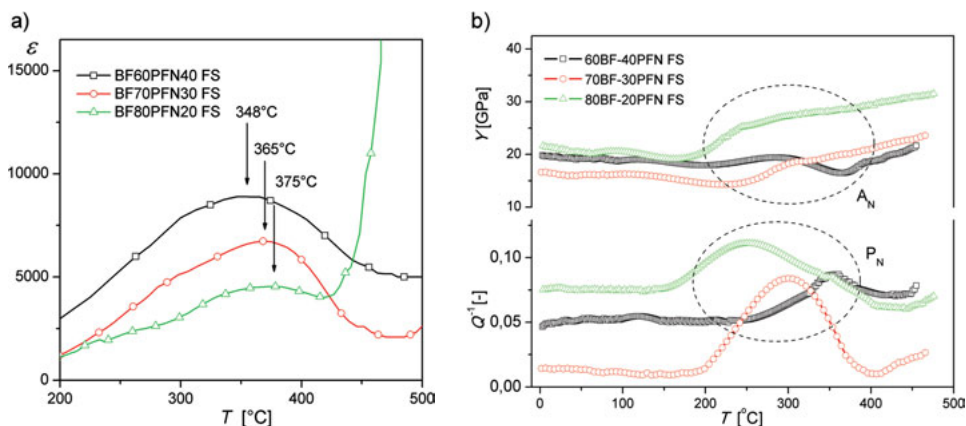
Rys. 8.5. Temperaturowe zależności $Q^{-1}(T)$ i $Y(T)$ dla ceramiki PFN12 otrzymanej metodą zolowo-żelową (metoda I1b)

8.3. Korelacja właściwości dielektrycznych i sprężystych w otoczeniu temperatury Néela dla BF-PFN

Wyniki badań korelacji właściwości dielektrycznych i sprężystych przedstawione zostały na przykładzie roztworów stałych $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ dla $x = 0,2, 0,3$ i $0,4$, zagęszczanych swobodnym spiekaniem.

Na wykresach $\varepsilon(T)$ (rys. 8.6a) można zaobserwować charakterystyczne maksima związane z występowaniem przemian fazowych. Przemiana fazy ferroelektrycznej w paraelektryczną (FE-PE) zachodzi w wysokich temperaturach (T_{CE}), a z fazy antyferromagnetycznej w paramagnetyczną (AFM-PM) — w temperaturach niższych (tabela 6.10). Maksima niskotemperaturowe są związane z temperaturami Néela, co potwierdzają przeprowadzone w tych zakresach temperatur badania tarcia wewnętrznego (rys. 8.6b). Maksima tarcia wewnętrznego P_N występują w przedziale temperatur ~ 210 — $\sim 400^\circ\text{C}$, ze zgodną korelacją z minimami A_N modułu Younga. Wartości temperatury Néela przesuwają się w kierunku wyższych temperatur, wraz ze wzrostem zawartości BF — rys. 8.6a [90].

Połączenie $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ oraz BiFeO_3 w roztwór stały redukuje wysoką temperaturę ferroelektrycznej przemiany fazowej podukładu elektrycznego (PE-FE) — BF oraz przesuną do temperatur dodatnich przemianę fazową podukładu magnetycznego (PM-AFM) — PFN. W temperaturze poniżej ok. 335°C



Rys. 8.6. Temperaturowe zależności (a) przenikalności elektrycznej ε ($\nu = 10$ kHz), (b) strat mechanicznych Q^{-1} i modułu Younga Y dla roztworu stałego $(1-x)\text{BF}-(x)\text{PFN}$, dla $x = 0,2, 0,3$ i $0,4$ — Bochenek i in. [90]

każdy z otrzymanych roztworów stałych jest równocześnie ferroelektrykiem i antyferromagnetykiem. Ze wzrostem koncentracji PFN w roztworze stałym BF-PFN przemiana fazy antyferromagnetycznej w paramagnetyczną (AFM-PM) zachodzi w niższych temperaturach.

Podukład magnetyczny wpływa na zależności $\varepsilon(T)$ i $\text{tg}\delta(T)$, co świadczy o występowaniu sprzężenia podukładów elektrycznego i magnetycznego w roztworze stałym $(1-x)\text{BF}-(x)\text{PFN}$.

8.4. Podsumowanie

- Badania tarcia wewnętrznego w funkcji temperatury dla ceramiki typu PFN wykazały minimum A_{FC} na zależnościach $Y(T)$, korelujące z maksimum tarcia wewnętrznego P_{FC} na zależnościach $Q^{-1}(T)$.
- Obecność piku P_{FC} i gwałtowny wzrost wartości modułu Younga Y powyżej minimum A_{FC} świadczą o występowaniu w tym miejscu przemiany fazowej ferroelektryk \leftrightarrow paraelektryk.
- W przypadku ceramiki PFN13 przebieg zależności $Y(T)$ ma stałą wartość, natomiast na wykresie $Q^{-1}(T)$ występuje znaczne rozmycie przemiany fazowej.
- Największa wartość modułu Younga Y w T_p cechuje ceramikę PFN12, natomiast składy z większą oraz mniejszą zawartością żelaza (PFN23 oraz PFN13) wykazują o wiele niższe wartości Y , co w praktycznych zastosowaniach powoduje ich małą odporność na pękanie.

- Badania tarcia wewnętrznego potwierdziły istnienie korelacji między podukładem magnetycznym a elektrycznym w roztworach stałych typu BF-PFN. Podukład magnetyczny wpływa na zależności $\varepsilon(T)$ i $\operatorname{tg}\delta(T)$, co świadczy o sprzężeniu tych dwóch podukładów w analizowanych roztworach stałych.

9

Możliwości aplikacyjne ceramiki typu PFN

W celu uzyskania nowych ferroelektromagnetyków (FEM) o różnym sprzężeniu ferroelektrycznych i magnetycznych właściwości prowadzone są intensywne badania dielektrycznych właściwości magnetyków charakteryzujących się wysokimi wartościami przenikalności elektrycznej. Badana jest możliwość wystąpienia w FEM nowych zjawisk rezonansowych, np. rezonansowego pochłaniania zewnętrznego pola magnetycznego w zakresie częstotliwości własnej podukładu elektrycznego i pochłaniania zewnętrznego pola elektrycznego na częstotliwości własnej podukładu magnetycznego tych materiałów [8—10, 121—123].

Materiały takie mogą znaleźć zastosowanie głównie jako elementy pamięci, mogące magazynować dane zarówno przez polaryzację magnetyczną, jak i elektryczną. Tego typu nowoczesne pamięci umożliwią zapisywanie danych w postaci sygnałów ferroelektrycznych, a ich odczyt — w postaci pola magnetycznego.

W coraz szybciej rozwijającej się dziedzinie nauki o materiałach, której zadaniem jest między innymi otrzymywanie materiałów o nowych, interesujących właściwościach, szczególne miejsce znalazła multiferroikowa ceramika typu PFN. Jest wiele dziedzin współczesnej techniki (elektronika, elektroakustyka, optoelektronika itd.), w których stosuje się elementy ferroelektromagnetyczne, a najbardziej zaawansowane są następujące aplikacje:

- Materiały FEM wykorzystywane są jako optyczne przełączniki, izolatory lub amplitudowe modulatory w układach pamięci holograficznej i w tzw. displejach (wyświetlaczach, monitorach obrazowych, monitorach ekranowych, wskaźnikach radarowych itd.). W urządzeniach tych znajduje zastosowanie zjawisko przełączenia lub modulacji elektrycznej polaryzacji w polu magnetycznym. Pole to działa również na optyczne właściwości elementów ferroelektromagnetycznych (liniowa dwójłomność) w widzialnym i podczerwonym obszarze widma.
- Wysokie wartości przenikalności elektrycznej multiferroików wykorzystywane są w wysokoczęstotliwościowym rotatorze Faradaya z niskimi stratami

w obszarze mikrofalowym. Jakość pracy takiego rotatora warunkuje wielkość $\varepsilon' M_z / \varepsilon''$, gdzie M_z — składowa namagnesowania w kierunku rozchodzenia się fali elektromagnetycznej, ε' — składowa rzeczywista przenikalności elektrycznej, ε'' — składowa urojona przenikalności elektrycznej (reprezentująca straty).

- Nieodwracalność rozchodzenia się światła znajduje zastosowanie w interferencyjnych, czułych na zmiany pola czujnikach, a także przy precyzyjnej kontroli pól elektrycznych i magnetycznych oraz temperatury i ciśnienia.
- Zjawisko optycznego prostowania liniowo spolaryzowanych fal elektromagnetycznych przy oddziaływaniu z materiałem (FEM) przez kwadratowy efekt magnetoelektryczny (ME) znalazło zastosowanie w szerokopasmowych detektorach dalekiej podczerwieni i w obszarze submilimetrowym widma elektromagnetycznego.
- Efektywna generacja lub modulacja spinowych bądź hybrydowych fal elektromagnetyczno-spinowych na bazie efektu magnetoelektrycznego (ME).
- Stabilizacja rezonansów FM i AFM za pomocą pola elektrycznego (10^8 V/cm) w zakresie fal mikrometrowych i milimetrowych z dostatecznie wąską linią absorpcji.
- Budowa układu żyratora pracującego w charakterze wzmacniacza, izolatora lub przesuwnika fazowego w zakresie częstotliwości akustycznych lub radiowych na bazie FEM z dużą wartością współczynnika ME.

Ceramika typu PFN12 jest interesującym materiałem także do produkcji wielu elektronicznych i elektromechanicznych urządzeń, a duża polaryzacja spontaniczna i obecność kationów Fe^{3+} w oktaedrycznych pozycjach B stwarza warunki do współistnienia ferroelektryczności i magnetyzmu, co może znaleźć zastosowanie w nowych typach pamięci (np. na bazie tego typu ferroelektromagnetyków na potrzeby wysoko zaawansowanej elektrotechniki można budować równocześnie zarówno elementy pamięci ferromagnetycznych, jak i ferroelektrycznych, elektrycznie kontrolowane ferromagnetyczne układy rezonansowe czy przetworniki z magnetycznie modulowaną piezoelektrycznością).

Materiały otrzymane na bazie PFN12 znajdują także zastosowanie jako dielektryczny i magnetyczny ośrodek dla wielowarstwowych kondensatorów ceramicznych (MLCC) i induktorów, wielowarstwowych mikrofalowych rezonatorów i filtrów oraz jako przestrajalne przetworniki, elektrostrykcyjne siłowniki, mikronastawniki oraz czujniki i detektory [np. 2—3]. Ferroelektromagnetyki w takich urządzeniach wykorzystywane są najczęściej w postaci objętościowych lub cienkowarstwowych elementów ceramicznych.

10

Podsumowanie

Przeprowadzone kompleksowe badania multiferroikowej ceramiki typu PFN wykazały ścisłą zależność struktury krystalicznej, mikrostruktury i właściwości elektrofizycznych od warunków jej syntetyzowania (w wyniku reakcji w fazie stałej aktywowanej termicznie, w fazie ciekłej i mechaniczną aktywacją) oraz zagęszczania (spiekaniem swobodnym i prasowaniem na gorąco).

Skład chemiczny ferroelektromagnetycznych materiałów na bazie PFN projektowano i dobierano pod kątem potencjalnych możliwości ich zastosowania w różnych dziedzinach techniki, a zwłaszcza w urządzeniach wykorzystujących właściwości magnetyczne i elektryczne. Przy projektowaniu kierowano się współczesnym stanem badań oraz kryteriami strukturalnymi, krystalochemicznymi itd. Duży nacisk położono nie tyle na poszukiwanie nowych materiałów o właściwościach multiferroikowych, ile na modyfikowanie składu chemicznego znanych już związków $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$, BiFeO_3 i $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$ oraz doskonalenie wszystkich tych elektroceramicznych właściwości materiałów, które są uwarunkowane technologią ich wytwarzania (stechiometria i jednorodność składu chemicznego, struktura krystaliczna, mikrostruktura, stan spolaryzowania itd.).

Właściwości fizyczne elektroceramiki typu PFN tylko pośrednio zależą od warunków wytwarzania, a te z kolei mają bezpośredni wpływ na skład chemiczny, strukturę krystaliczną, mikrostrukturę i strukturę domenową elektroceramiki, natomiast jej właściwości fizyczne są złożoną funkcją wymienionych czynników opisujących budowę i stan fizyczny elektroceramiki w skali mikroskopowej (atomowej) i makroskopowej („nadatomowej”). Wszystkie te czynniki kształtują się w procesie wytwarzania ceramiki i zależą zarówno od metody, jak i warunków procesu zagęszczania i spiekania.

Opracowano technologię wytwarzania wybranych ferroelektromagnetyków ceramicznych o strukturze perowskitopodobnej typu PFN o następujących składach chemicznych: niedomieszkowany $\text{Pb}(\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x)\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ domieszkowany jonami Bi^{3+} , Cr^{3+} , La^{3+} , Mn^{4+} , Sr^{2+} , K^+ , Li^+ , roztwór stały

$(1-x)\text{BiFeO}_3\text{-(}x\text{)Pb(Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{)O}_3$ oraz $\text{Ba(Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{)O}_3$. Optymalizacja warunków wytwarzania tych materiałów dotyczyła wszystkich etapów procesu technologicznego, a zwłaszcza procesów syntezy proszków (nanoproszków), ich procesu zagęszczania w wyniku spiekania oraz przygotowania elementów ceramicznych do budowy różnego typu układów inteligentnych (sensorów, przetworników, elementów pamięci itd.).

Z przedstawionych szczegółowych badań ceramiki typu PFN wynikają następujące wnioski:

- Syntetyzowanie ceramiki $\text{Pb(Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{)O}_3$ metodą spiekania prostych tlenków w fazie stałej wywołuje pojawienie się, oprócz ferroelektrycznej perowskitowej fazy, niepożądaną fazę pirochlorową. Największa ilość pirochlorowej fazy cechuje ceramikę PFN13 ($x = 2/3$), natomiast najmniejsza ilość lub jej całkowity brak są charakterystyczne dla składu $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ ($x = 1/2$). Pokazuje to, że otrzymana ceramika o tym składzie wykazuje optymalny zespół parametrów elektrofizycznych. Potwierdziły to przeprowadzone badania, a skład ceramiki $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ stał się bazą do dalszego poprawiania właściwości w wyniku zastosowania nowych lub modyfikacji już istniejących metod technologicznych, domieszkowania bazowego składu lub tworzenia roztworów stałych na jej podstawie.
- W porównaniu z niedomieszkowaną ceramiką $\text{Pb(Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{)O}_3$, lepszym zespołem parametrów elektrofizycznych oraz mniejszym przewodnictwem elektrycznym charakteryzują się próbki PFN12 domieszkowane pierwiastkami o małych promieniach jonowych, jak: Cr, Mn i Li (dla próbki spiekanej w 950°C), które umiejscawiają się w podsieci B. W przypadku domieszkowania PFN12 litem istotnym czynnikiem wpływającym na charakter przewodnictwa elektrycznego jest dobór warunków technologicznych, głównie temperatury spiekania. Odpowiednio sterując temperaturą spiekania, możemy otrzymać materiał o optymalnych parametrach, z niskim przewodnictwem elektrycznym i niskich stratach dielektrycznych (PLiFN2), lub ceramikę wykazującą w okolicy przemiany fazowej efekt PTC-R (PLiFN1, PLiFN3).
- Ceramika $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ jest materiałem alternatywnym dla ceramiki ołowiowej. Podobnie jak ceramika PFN12, wykazuje właściwości ferroelektryczne i magnetyczne z wysokimi wartościami przenikalności elektrycznej. BFN12 także wykazuje właściwości relaksorowe, przejawiające się występowaniem charakterystycznej dyspersji częstotliwościowej. Wysokim wartościom przenikalności elektrycznej towarzyszą jednak znaczne straty dielektryczne, które mogą być zmniejszone przez wprowadzanie domieszek do podstawowego składu BFN12.
- Połączenie BF i PFN12 w roztwór stały umożliwia otrzymanie materiału o właściwościach magnetycznych i elektrycznych, w których intensywne zmiany związane z przemianami fazowymi zachodzą w dodatnich temperaturach. Temperaturowe badania dielektryczne oraz tarcia wewnętrznego tych

roztworów stałych wykazały charakterystyczne anomalie w okolicy przemiany magnetycznej, co świadczy o sprzężeniu podukładów magnetycznego i elektrycznego występującym w tych materiałach.

- Najwyższe wartości parametrów piezoelektrycznych wykazuje ceramika PFN12 syntetyzowana metodą dwuetapową (I-K). Zwiększenie zespołu piezoelektrycznych parametrów ceramiki typu PFN12 syntetyzowanej jednoetapową metodą można uzyskać przez jej domieszkowanie manganem lub litem.
- Optymalny zespół elektrofizycznych parametrów wykazuje ferroelektryczna ceramika typu PFN12, która jest:
 - jednorodna pod względem chemicznym i fizycznym;
 - o stechiometrycznym składzie chemicznym;
 - nieporowata (o gęstości podobnej do gęstości rentgenowskiej);
 - strukturalnie jednofazowa;
 - zbudowana z dobrze wykształconych (graniastych) ziarn i pozbawionych fazy międzyziarnowej;
 - bez wewnętrznych naprężeń mechanicznych i o dużej wytrzymałości mechanicznej i elektrycznej;
 - o prostej strukturze domenowej poszczególnych krystalitów.

Warunki takie spełnia ferroelektromagnetyczna ceramika typu PFN12, otrzymywana dwuetapową metodą syntetyzowania przez kalcynację proszku (metoda Ib-K), zagęszczana zarówno metodą spiekania swobodnego (FS), jak i metodą prasowania na gorąco (HUP). Ceramika ta wykazuje najlepsze właściwości ferroelektryczne, magnetyczne i piezoelektryczne z optymalnym zespołem końcowych parametrów użytkowych.

- Ponieważ synteza PFN w fazie ciekłej stanowi złożony proces technologiczny oraz w wyniku syntezy występuje zjawisko łączenia się nanoproszków w duże, porowate aglomeraty, dlatego też w wielu przypadkach prostszym i ekonomiczniejszym sposobem syntezy ferroelektrycznych proszków ceramicznych jest synteza w wyniku wysokotemperaturowej reakcji w fazie stałej mieszaniny prostych tlenków, a następnie zagęszczanie ich metodą jednoosiowego prasowania na gorąco HUP. Prasowanie na gorąco ma przewagę nad swobodnym spiekaniem FS, gdyż pozwala obniżyć temperaturę spiekania (nawet o 150°) i skrócić czas przetrzymywania próbki w maksymalnej temperaturze. Wpływa także pozytywnie na stopień doskonałości struktury krystalicznej i mikrostruktury, a tym samym na parametry fizyczne ceramiki oraz ich stabilność temperaturową i czasową. Ferroelektryczna ceramika prasowana na gorąco, w porównaniu z ceramiką spiekaną swobodnie, wykazuje niższe wartości tgδ, mniejsze rozmycie ferroelektrycznej przemiany fazowej, wyższe wartości polaryzacji szczątkowej, mniejsze pole koercji, większą prostokątność pętli histerezy dielektrycznej i większą stabilność temperaturową częstotliwości rezonansowej. W celu otrzymania ceramiki typu PFN12 o najlepszych właściwościach i optymalnych parametrach użytkowych wskazane

jest przeprowadzenie syntetyzowania proszku w dwóch etapach techniką kalcynacji proszków oraz zagęszczania zsyntetyzowanego proszku metodą prasowania na gorąco HUP.

Najważniejsze osiągnięcia technologiczne, poznawcze i aplikacyjne przedstawione w niniejszej pracy:

- Opracowano technologię syntezy i otrzymywania PFN metodami w fazie ciekłej (zsolowo-żelową, wytrącania z roztworu), nanokrystalicznych, wysokiej czystości i homogeniczności ferroelektromagnetycznych proszków.
- Wykazano, że proces syntezy ferroelektromagnetycznych roztworów stałych otrzymanych metodą wysokotemperaturowego spiekania mieszaniny prostych tlenków i reakcji w fazie stałej zachodzi wieloetapowo. Na poszczególnych etapach w coraz wyższych temperaturach spiekania formują się różnego rodzaju związki przejściowe, których reakcje w końcowych stadiach syntezy pozwalają uzyskać roztwór stały o założonym składzie.
- Wykazano, że ferroelektromagnetyczną ceramikę PFN12 syntetyzowaną dwuetapową metodą w wyniku kalcynacji proszku oraz zagęszczaną metodą prasowania na gorąco cechuje optymalna mikrostruktura (drobnoziarnista, o prawidłowo wykrystalizowanych ziarnach i graniastych kształtach) z niską porowatością, która stanowi dobrą bazę do produkcji elementów i podzespołów elektronicznych opartych na tzw. materiałach inteligentnych (ang. *smart materials*).
- Dokonano analizy wpływu mechanicznej syntezy na stopień zsyntetyzowania proszków typu PFN12 otrzymywanych jednoetapową oraz dwuetapową metodą syntetyzowania. Porównując dwie metody syntetyzowania PFN, można stwierdzić, że mechaniczna aktywacja jest jednakowo skuteczna zarówno w przypadku mieszaniny prostych tlenków (PFN1-MA), jak i dla mieszaniny złożonych tlenków (PFN2-MA).
- Stwierdzono, że wszystkie wytworzone materiały ceramiczne, oprócz uporządkowania momentów elektrycznych (uporządkowania ferroelektrycznego), wykazują również uporządkowanie momentów magnetycznych (uporządkowanie antyferromagnetyczne). Stosując klasyczne metody badań magnetycznych, wykazano między innymi, że:
 - makroskopowe oznaki antyferromagnetyzmu zanikają w miarę zmniejszania się rozmiarów ziarn ceramiki;
 - tworząc roztwory stałe dwóch ferromagnetoelektryków o różnych temperaturach Néela, można sterować ich właściwościami magnetycznymi, w tym przesunąć T_N w stronę wyższych temperatur;
 - w obszarze antyferromagnetycznej przemiany fazowej, oprócz zmian parametrów magnetycznych, mają miejsce również anomalne zachowania temperaturowych charakterystyk dielektrycznych i sprężystych, co jest bezpośrednim dowodem na wystąpienie sprzężenia trzech podukładów: magnetycznego, elektrycznego i sprężystego;

— zmiana warunków zagęszczania PFN12 nie wpływa znacząco na temperaturowe zależności magnetyzacji.

- Opracowano sposoby zmniejszania wysokiego przewodnictwa elektrycznego wytworzonych ceramicznych ferroelektromagnetyków (domieszkowanie, wzrost rozmiarów ziarn). Zmniejszenie przewodnictwa elektrycznego ceramiki ferroelektromagnetycznej typu PFN12 umożliwiło jej spolaryzowanie, co było warunkiem uzyskania właściwości piezoelektrycznych oraz możliwości przeprowadzenia badań magnetoelektrycznych.
- Opracowano metodykę badań wytworzonych ceramicznych i proszkowych ferroelektromagnetyków za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej. Analiza widm mössbauerowskich oraz rentgenowskich służyła między innymi do optymalizacji warunków wytwarzania tych materiałów oraz ocenie i opisowi ich stanu uporządkowania magnetycznego.
- Wytworzone w ramach niniejszej pracy ferroelektromagnetyki ceramiczne mogą perspektywicznie znaleźć liczne zastosowania (ceramiczne sensory piezoelektryczne, pasywne i aktywne struktury inteligentne, detektory piroelektryczne, sensory magnetostrykcyjne, przetworniki magnetoelektryczne, sensory i przetworniki oparte na piezoelektryczności modulowanej magnetycznie, bazujące na multiferroikach sensory pola magnetycznego, struktury multiferroik / półprzewodnik — jako filtry spinowe itd.).

Literatura

- [1] K. Aizu, J. Phys. Soc. Jpn., 1969, **27**, 387.
- [2] O. Raymond, R. Font, N. Suarez, J. Portelles, J.M. Siqueiros, *Ferroelectrics*, 2003, **294**, 141.
- [3] S.B. Majumder, S. Bhattacharyya, R.S. Katiyar, A. Manivannan, P. Dutta, M.S. Seehra, J. Appl. Phys., 2006, **99**, 024108.
- [4] J. Tang, M. Zhu, T. Zhong, Y. Hou, H. Wang, H. Yan, *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **101**, 475.
- [5] B.-J. Fang, C.-L. Ding, W. Liu, L.-Q. Li, L. Yang, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 2009, **45**, 20302.
- [6] P. Yang, S. Peng, X.B. Wu, J.G. Wan, X.M. Lu, F. Yan, J.S. Zhu, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2009, **42**, 015005.
- [7] S. Sahoo, R.N.P. Choudhary, B.K. Mathur, *Phys. Status Solidi B*, 2009, **246**, 1377.
- [8] K.F. Wang, J.-M. Liu, Z.F. Ren, *Adv. Phys.*, 2009, **58**, 4, 321.
- [9] H. Schmid, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, **20**, 434201.
- [10] D. Khomskii, *Physics*, 2009, **2**, 20.
- [11] G.A. Smolenskii, V.A. Joffe, *Communicat. de Colloque internat. de magnet, de Grenoble 2—6 Juillet, 1958*, Commun. No. 71.
- [12] Yu.N. Venevcev, G.S. Zhdanov, S.P. Soloviev, E.V. Biezus, V.V. Ivanova, S.A. Fedulov, A.G. Kapyshev, *Kristallografiya*, 1960, **5**, 620.
- [13] E. Ascher, H. Rieder, H. Schmid, H. Stössel, *J. Appl. Phys.*, 1966, **37**, 1404.
- [14] J.T. Wang, M.L. Mbonye, C. Zhang, *Int. J. Mod. Phys. B*, 2003, **17**, 3732.
- [15] O. Raymond, R. Font, N. Suarez-Almodovar, J. Portelles, J.M. Siqueiros, *J. Appl. Phys.*, 2005, **97**, 084108.
- [16] G. Alvarez, R. Font, J. Portelles, R. Valenzuela, R. Zamorano, *Phys. B*, 2006, **384**, 322.
- [17] Z. Surowiak, D. Bochenek, *Materiały Ceramiczne / Ceramic Materials*, 2004, **4**, 124.
- [18] R. Zachariasz, D. Bochenek, *Arch. Metall. Mat.*, 2009, **54**, 895.
- [19] J. Dudek, D. Bochenek, *Materiały Ceramiczne / Ceramic Materials*, 2010, **62**, **3**, 393.
- [20] V.V. Bhat, K.V. Ramanujachary, S.E. Lofland, A.M. Umarji, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2004, **280**, 221.

- [21] B. Angadi, V.M. Jali, M.T. Lagare, V.V. Bhat, A.M. Umarji, Ravi Kumar, *Radiat. Meas.*, 2003, **36**, 635.
- [22] K. Wójcik, K. Zieleniec, M. Milata, *Ferroelectrics*, 2003, **289**, 107.
- [23] C.C. Chiu, C.C. Li, S.B. Desu, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**, 38.
- [24] M. Yokosuka, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1995, **34**, 5338.
- [25] K. Tezuka, K. Henmi, Y. Hinatsu, *J. Solid State Chem.*, 2000, **154**, 591.
- [26] I.P. Raevski, S.A. Prosandeev, A.S. Bogatin, M.A. Malitskay, L. Jastrabik, *J. Appl. Phys.*, 2003, **93**, 4130.
- [27] S. Saha, T.P. Sinha, *J. Phys.: Condens. Matter.*, 2002, **14**, 249.
- [28] S. Ke, H. Fan, H. Huang, *J. Electroceram.*, 2009, **22**, 252.
- [29] N. Charoenthai, R. Traiphol, G. Rujijanagul, *Mater. Lett.*, 2008, **62**, 4446.
- [30] U. Intatha, S. Eitssayeam, K. Pengpat, K.J.D. Mac Kenzie, T. Tunkasiri, *Mater. Lett.*, 2007, **61**, 196.
- [31] S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, P. Thavornnyutikam, T. Tunkasiri, *Ferroelectrics*, 2008, **376**, 116.
- [32] S. Eitssayeam, U. Intatha, K. Pengpat, G. Rujijanagul, K.J.D. Mac Kenzie, T. Tunkasiri, *Curr. Appl. Phys.*, 2009, **9**, 993.
- [33] X.Y. Zhang, J.Y. Dai, C.W. Lai, *Prog. Solid State Chem.*, 2005, **33**, 147.
- [34] V.V.S.S. Sai Sunder, A. Halliyal, A.M. Umarji, *J. Mater. Res.*, 1996, **10**, 5, 1301.
- [35] W.M. Judin, *Seria Fizijka*, 1965, **29**, 6, 1035.
- [36] P. Marchet, E. Boucher, V. Dorcet, J.P. Mercurio, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2006, **26**, 3037.
- [37] M. Mahesh Kumar, S. Srinath, G.S. Kumar, S.V. Surzanarazana, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1998, **188**, 203.
- [38] Z. Cheng, X. Wang, C.V. Kannan, K. Ozawa, H. Kimura, T. Nishida, S. Zhang, T.R. Shriut, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **88**, 132909.
- [39] Y.C. Liou, C.Y. Shih, C.H. Yu, *Mater. Lett.*, 2003, **57**, 1977.
- [40] G. Alvarez, R. Font, J. Portelles, R. Zamorano, R. Valenzuela, *J. Phys. Chem. Solids.*, 2007, **68**, 1436.
- [41] J. Tang, M. Zhu, T. Zhong, Y. Hou, H. Wang, H. Yan, *Mater. Chem. Phys.*, 2007, **101**, 475.
- [42] Y. Yu, C. Feng, C. Li, Y. Yang, H. Yan, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 2001, **40**, 2348.
- [43] R. Blinc, P. Cevc, A. Zorko, J. Holc, M. Kosec, Z. Trontelj, J. Pirnat, N. Dalal, V. Ramachandran, J. Krzystek, *J. Appl. Phys.*, 2007, **101**, 033901.
- [44] J.S. Benjamin, *Sci. Am.*, 1976, **234**, 40.
- [45] A.S. Khim, J. Wang, X. Junmin, *J. Alloys Compd.*, 2000, **311**, 181.
- [46] X.S. Gao, J.M. Xue, T. Yu, Z.X. Shen, J. Wang, *Mater. Chem. Phys.*, 2002, **75**, 211.
- [47] A.S. Khim, X. Junmin, J. Wang, *J. Alloys Compd.*, 2002, **343**, 156.
- [48] A.S. Khim, J. Wang, X. Junmin, *Solid State Ionics*, 2000, **132**, 55.
- [49] B.D. Stojanovic, A.Z. Simoes, C.O. Paiva-Santos, C. Jovalekic, V.V. Mitic, J.A. Varela, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2005, **25**, 1985.
- [50] X. Liu, E.K. Akdogan, A. Safari, R.E. Riman, *Appl. Phys. A*, 2005, **81**, 531.
- [51] X. Junmin, J. Wang, T. Weiseng, *J. Alloys Compd.*, 2000, **308**, 139.
- [52] J.M. Xue, D.M. Wan, J. Wang, *Solid State Ionics*, 2002, **151**, 403.
- [53] J. Wang, J. Xue, D. Wan, *Solid State Ionics*, 2000, **127**, 169.

- [54] D. Maurya, H. Thota, K. Singh Nalwa, A. Garg, J. Alloys Compd., 2009, **477**, 780.
- [55] A.S. Khim, J. Wang, X. Junmin, Solid State Ionics, 2000, 132, 55.
- [56] X. Gao, J. Xue, J. Wang, T. Yu, Z. Xiang Shen, J. Am. Ceram. Soc., 2002, **85**, 3, 565.
- [57] G. Xingsen, J. Xue, J. Wang, Mater. Sci. Eng., B, 2003, **99**, 63.
- [58] D. Bochenek, G. Dercz, D. Oleszak, Arch. Metall. Mater. [w druku].
- [59] *Elektroceramika ferroelektryczna*. Red. Z. Surowiak. Katowice 2004.
- [60] M. Jurczyk: *Nanomateriały. Wybrane zagadnienia*. Poznań 2001.
- [61] D. Bochenek, M. Płońska, J. Dudek, Z. Surowiak, J. Therm. Anal. Calorim., 2010, **101**, 623.
- [62] D. Bochenek, Z. Surowiak, J. Krok-Kowalski, J. Poltiero-Vejpravova, J. Electroceram., 2010, **25**, 122.
- [63] D. Bochenek, Eur. Phys. J.-ST, 2008, **154**, 1, 15.
- [64] S.A. Ivanov, R. Tellgren, H. Rundlof, N.W. Thomas, S. Ananta, J. Phys.: Condens. Matter., 2000, **12**, 2393.
- [65] H. Brunckova, L. Medveckey, J. Mihalik, J. Durisin, Ceram. Int., 2009, 35, 763.
- [66] O. Raymond, R. Font, N. Suarez-Almodovar, J. Portelles, J.M. Siqueiros, J. Appl. Phys., 2005, **97**, 084107.
- [67] V.S. Filipiev, M. Kupriyanov, E.G. Fesenko, Kristallografiya, 1969, **8**, 5, 790.
- [68] L.A. Dobrzański: *Materiały inżynierskie i projektowanie materiałowe. Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo*. Warszawa 2008.
- [69] T. Niezgoda, J. Małachowski, W. Szymczyk: *Modelowanie numeryczne mikrostruktury ceramiki*. Warszawa 2005.
- [70] J. Cybo, J. Chmiela, J. Maszybrocka, S. Stach, Solidification of Metals and Alloys, 2000, 2, **44**, 409.
- [71] X.S. Gao, X.Y. Chen, J. Yin, J. Wu, Z.G. Liu, J. Mater. Sci., 2000, **35**, 5421.
- [72] N. Lampis, P. Sciau, A. Geddo Lehmann, J. Phys.: Condens. Matter, 1999, **11**, 3489.
- [73] S. Ananta, N.W. Thomas, J. Eur. Ceram. Soc., 1999, **19**, 1873.
- [74] D. Bochenek, Z. Surowiak, Phys. Status Solid. A, 2009, **206**, 12, 2857.
- [75] D. Bochenek, P. Kruk, R. Skulski, P. Wawrzala, J. Electroceram., 2011, **26**, 8.
- [76] D. Bochenek, R. Zachariasz, Arch. Metall. Mater., 2009, **54**, 903.
- [77] D. Bochenek, J. Alloys Compd., 2010, **504**, 508.
- [78] D. Bochenek, Z. Surowiak, J. Poltiero-Vejpravova, J. Alloys Compd., 2009, **487**, 572.
- [79] Y. Xu: *Ferroelectric materials and their application*. Amsterdam, North-Holland, 1991.
- [80] D. Bochenek, R. Zachariasz, B. Bruś, P. Pacek, Polski Biuletyn Ceramiczny. Ceramika (Prace Komisji Nauk Ceramicznych), 2008, **103**, 281.
- [81] D. Bochenek, J. Dudek, Eur. Phys. J.-ST, 2008, **154**, 1, 19.
- [82] D. Bochenek, Z. Surowiak, Polski Biuletyn Ceramiczny. Ceramika (Prace Komisji Nauk Ceramicznych), 2008, **103**, 273.
- [83] D. Bochenek, Z. Surowiak, J. Alloys Compd., 2009, **480**, 732.
- [84] D. Bochenek, J. Dudek, Polski Biuletyn Ceramiczny. Ceramika (Prace Komisji Nauk Ceramicznych), 2008, **103**, 297.

- [85] D. Bochenek, Z. Surowiak, *Polski Biuletyn Ceramiczny. Ceramika (Prace Komisji Nauk Ceramicznych)*, 2008, **103**, 289.
- [86] S.C. Abrahams, S.K. Kurtz, *Phys. Rev.*, 1968, **172**, 551.
- [87] V.M. Fridkin: *Some effects due to electron — phonon interaction in phase transitions occurring in a semiconductor ferroelectric*. *ZhETF*, 1966, **3**, 252.
- [88] D. Bochenek, *Acta Phys. Pol., A*, 2009, **116**, 3, 268.
- [89] D. Bochenek, Z. Surowiak, J. Dudek, *Materiały Ceramiczne / Ceramic Materials*, 2009, **61**, 2, 75.
- [90] D. Bochenek, R. Zachariasz, J. Ilczuk, J. Dudek, *Acta Phys. Pol., A*, 2009, **116**, 3, 274.
- [91] J. Hańderek, Z. Ujma, K. Wójcik: *Zjawiska kinetyczne w ferroelektrycznych i antyferroelektrycznych kryształach o strukturze perowskitu*. Katowice 1979.
- [92] G.H. Jonker, *Solid-State Electron.*, 1964, **7**, 895.
- [93] W. Heywang, *Solid-State Electron.*, 1961, **3**, 51.
- [94] B. Jaffe, W.R. Cook, H. Jaffe: *Piezoelectric ceramics*. London 1971, s. 126.
- [95] Z. Surowiak, D. Bochenek, J. Dudek, J. Korzekwa, M. Płońska, *Materiały Ceramiczne / Ceramic Materials*, 2008, **1**, 4.
- [96] D. Bochenek, w: „Prace Wydziału Techniki”. T. 31: *Ferroelektryki tlenowo-oktaedryczne*. Cz. 2. Red. Z. Surowiak. Katowice 2000, 96—115.
- [97] D. Bochenek, J. Dudek, S.V. Gavrilachenko, A.V. Leyderman, Z. Surowiak: *Proceedings of The XLVII Open Seminar on Acoustics. OSA'2000. Rzeszów—Jawor, 19—22.09.2000*. Rzeszów 2000, **1**, 233.
- [98] Z. Surowiak, D. Bochenek, S.V. Gavrilachenko, M.F. Kupriyanov, *Kwart. Elektr. Telekom.*, 2000, **46**, 3, 511.
- [99] Z. Surowiak, S.V. Gavrilachenko, M.F. Kupriyanov, A.E. Panich, D. Bochenek, *Inż. Mater.*, 2001, 22, **3**, 144.
- [100] J.T. Wang, M.K. Mbonye, CH. Zhang, *Int. J. Mod. Phys. B*, 2003, **17—20**, 3732.
- [101] D. Bochenek, P. Wawrzęta, *Archiv. Acoustics*, 2006, **31**, 4, 513.
- [102] K. Uchino: *Ferroelectric Devices*. New York 2000.
- [103] Y. Yang, H.B. Huang, J.-M. Liu, Z.G. Liu, *Ferroelectrics*, 2002, **280**, 75.
- [104] A. Kania, E. Talik, M. Kruczek, *Ferroelectrics*, 2009, **391**, 114.
- [105] D. Bochenek, P. Guzdek, *J. Magn. Magn. Mater.* 2011, **323**, 369.
- [106] R. Havlicek, J. Poltiero-Vejpravova, D. Bochenek, *J. Phys.: Conference Series*, 2010, **200**, 012058.
- [107] A. Hanc, J. Kansy, G. Dercz, I. Jendrzewska, *J. Alloys Compd.*, 2009, **480**, 84.
- [108] P. Bała, J. Krawczyk, A. Hanc, *Hyperfine Interact*, 2009, **190**, 23.
- [109] Y. Yang, S.T. Zhang, H.B. Huang, Y.F. Chen, Z.G. Liu, J.-M. Liu, *Mater. Lett.* 2005, **59**, 1767.
- [110] K. Singh, S.A. Band, W.K. Kinge, *Ferroelectrics*, 2004, **306**, 179.
- [111] M.H. Lente, J.D.S. Guerra, G.K.S. de Souza, B.M. Fraygola, C.F.V. Raigoza, D. Garcia, J.A. Eiras, *Phys. Rev. B*, 2008, **78**, 054109.
- [112] G. Srinivasan, T. Rasmussen, J. Gallegos, R. Srinivasan, Yu.I. Bokhan, V.M. Laletin, *Phys. Rev. B*, 2001, **64**, 214408.
- [113] E. Venkata Ramana, T. Bima Sankaram, *Mater. Chem. Phys.*, 2010, **120**, 231.

- [114] J.M. Caicedo, J.A. Zapata, M.E. Gomez, P. Prieto, J. Appl. Phys., 2008, **103**, 07E306.
- [115] M. Venkata Ramanaa, N. Ramamanohar Reddy, G. Sreenivasulu, K.V. Siva Kumar, B.S. Murty, V.R.K. Murthy, Curr. Appl. Phys., 2009, **9**, 1134.
- [116] M. Kumar, K.L. Yadav, J. Phys. Chem. Solids, 2007, **68**, 1791.
- [117] E.M. Bourim, H. Tanaka, M. Gabbay, G. Fantozzi, Jpn. J. Appl. Phys., 2000, **39**, 5542.
- [118] O.N. Ivanov, E.A. Skriptchenko, M.E. Pryakhina, Ferroelectrics, 2004, **298**, 145.
- [119] R. Zachariasz, D. Bochenek, Eur. Phys. J.-ST, 2008, **154**, 1, 253.
- [120] D. Bochenek, R. Zachariasz, Acta Phys. Pol. A, 2008, **114**, 6-A, 15.
- [121] Z. Surowiak, D. Bochenek, Elektronika, 2007, **6**, 50.
- [122] Z. Surowiak, D. Bochenek, J. Korzekwa, Electronics and Telecommunications Quarterly, 2007, 53, **2**, 193.
- [123] Z. Surowiak, D. Bochenek, Materiały Ceramiczne / Ceramic Materials, 2007, **4**, 128.

Dariusz Bochenek

Manufacturing technology and properties of the multiferroic PFN ceramics

S u m m a r y

The character of the present paper is both technological-experimental and concerning research application.

In (introductory) Part 1 there is presented the state of the investigation in ceramic ferroelectromagnetic materials. The materials in question, being ferroelectrics (antiferroelectrics/ferrielectrics) and ferromagnetics (antiferromagnetics/ferrimagnetics), belong to a family of multiferroic smart materials. They are some of a chemical compounds and solid solutions of the different types of crystal structures, including: perovskites, bismuth oxides with layer-type structure, boracites, hexagonal manganites RMnO_3 , hexagonal fluorites BaMeF_4 , and some compounds of hexagonal BaTiO_3 . As a result of coupling, electronically and magnetically ordered ferroelectromagnetic subsystems display magnetoelectronic effect. It means that their spontaneous polarization as well as spontaneous magnetization can be changed by both external electric field and magnetic field.

In the present work, multiferroic material $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ (PFN for short) underwent technological analysis, the main aim of which was reducing electrical conductivity and dielectric losses while keeping high value of electric permittivity and minimizing or completely eliminating the creation of, besides the perovskite phase, the second, undesired pirochlore phase. The aim of optimizing the chemical composition of PFN to reduce electrical conductivity was to receive the material displaying magnetic and electronic properties which would be electronic-field as well as magnetic-field controlled. The polarization process in ceramics demands application of the high-voltage electric field, which is why receiving PFN material of a low conductivity was crucial because it made the magnetoelectronic research possible.

The goal of the research was finding the optimal composition of ceramics of the general formula $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$ which had been modified through percentage change in Fe/Nb content. The basis of the analysis was also to search for the optimal technology of receiving the materials of the previously-mentioned composition. Simultaneously with choosing the ceramic composition characterized by best qualities, there were estimated the optimal conditions of technological process. The estimating concerned both the synthesis of $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN12) by various methods (synthesis of powder in the solid phase, synthesis of powder in the liquid phase, powder synthesized by mechanical activation) and the modification (for example, the synthesis of powder by sintering the compacts with different kinds of priming, the synthesis by powder calcination, etc).

The process of the PFN powder densification was also optimized. It was carried out by different methods (by free sintering and hot uniaxial pressing).

The subsequent phase of PFN12 qualities' optimizing consisted of introducing admixture into the base composition, in both isovalent and heterovalent manner. Different admixture's chemical elements with various ionic radii sizes was substituted into the A position of the compound (the position of lead) as well as into the B position (iron/niobium).

The possibility of increasing the coupling of magnetic and electronic system was also investigated by designing solid solutions based on various multiferroics. Combining them made possible the correlation of magnetic and electronic system in higher (plus) temperatures. In this part of the book, there were presented the results concerning solid solutions basing on $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BF i PFN).

The present work also aimed at finding a PFN12-type material that would not contain lead (so-called unleaded material). Resultantly, a $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ unleaded multiferroic material was obtained, in which, in the A position of the compound, lead has been completely replaced by bar, that is by highly polarizable cation.

Designing chemical compositions of PFN-type was carried out under constant supervision of the particular phases of the technological process, which was based, among others, on crystallochemical as well as structural criteria. In optimizing the properties of PFN ceramics the used methods were derivatographic (DTA, TG), X-ray (XRD), the Mössbauer spectroscopy, microstructural method (SEM), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS, EPMA), internal friction method (Q^{-1}) as well as the results of dielectric, magnetic, piezoelectric, magnetoelectric, electromechanic and electric conductivity research.

Дариуш Бохенек

Технология получения и свойства мультиферроика на примере керамики типа PFN

Р е з ю м е

Настоящая работа носит как технологическо-экспериментальный, так и исследовательско-теоретический характер.

В первой части (вступительной) представлено состояние исследований керамических ферроэлектроматнитных материалов. Эти материалы, будучи одновременно ферроэлектриками (антиферроэлектриками/ферриэлектриками) и ферромагнетиками (антиферромагнетиками, ферримагнетиками), принадлежат к семейству интеллигентных мультиферроиков. Ими являются некоторые химические соединения и твердые растворы с разными типами кристаллической структуры, в том числе: перовскиты, висмутовые окиси со слоевой структурой, борациты, гексагональные манганиты типа RMnO_3 , гексагональные флюориты типа BaMeF_4 , а также некоторые соединения со структурой гексагонального BaTiO_3 . В результате сопряжения компрессии электрически и магнетически упорядоченных подсистем ферроэлектроматнетики обладают магнитоэлектрическим эффектом. Это обозначает, что их спонтанная поляризация и самопроизвольная намагниченность могут изменяться под влиянием как внешнего электрополя, так и магнитного поля.

В настоящей работе мультиферроик $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, в сокращении PFN, был подвергнут обстоятельному анализу с технологической точки зрения. Его главной целью было уменьшение электропроводности и диэлектрических потери мультиферроика при сохранении высоких показателей электрической проницаемости, а также минимализация или полное ликвидация образования, исключая перовскитную фазу, второй, нежелательной пироклорной фазы, возникающей в процессе получения исследуемого вещества. Целью оптимализации химического состава PFN в области понижения электропроводности было получение материала, обладающего как электрическими, так и магнитными свойствами, в котором существовала бы возможность управления его особенностями электрическим и магнитным полем. Процесс поляризации керамики требует приложения к образцу высоких электрополей, с связи с чем получение материала PFN с низкой электропроводностью было весьма существенным, поскольку позволило провести магнитоэлектрические исследования.

Была проведена работа по поиску химического состава керамики с общим образцом $\text{PbFe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_3$, который был модифицирован посредством изменения

процентного содержания Fe/Nb. Этот анализ базировался на нахождении оптимальной технологии получения таких составов. Параллельно с выбором состава керамики PFN с наилучшими свойствами, установлены оптимальные условия технологического процесса. Это относится как к синтезированию $\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (PFN12) разными методами (синтезирование порошка в твердой фазе, синтезирование порошка в жидкой фазе, синтезирование порошка в результате механической активации), так и их модификации (напр. синтез порошка в результате спекания прессовка в подсыпках разного типа, синтез посредством кальцинирования порошка и т.д.). Процесс сгущения порошков PFN также подвергался оптимизации. Он проводился с помощью разных техник (свободное спекание и горячая прессовка).

Очередным этапом оптимизации свойств PFN12 было введение в базовый склад примесей, как изовалентным, так и гетеровалентным способом. Замещение добавочных элементов, с разной величиной ионов радиусов, проводилось в позиции А соединения (на место свинца), а кроме того, в позиции В (на место железа/ниоба).

Возможности увеличения сопряжения магнитной и электрической системы искали также в сфере проектирования твердых растворов, опирающихся на разные мультиферроики. Их объединение позволило коррелировать магнитную и электрическую подсистему в более высоких (положительных) температурах. В этой части исследования представлены результаты, касающиеся твердых растворов на основе $(1-x)\text{BiFeO}_3-(x)\text{PbFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BF и PFN).

Кроме того, в работе велись поиски материала типа PFN12, на содержащего в своем составе свинца (так наз. бессвинцового материала). Был получен бессвинцовый мультиферроик $\text{BaFe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2}\text{O}_3$ (BFN), в котором в позиции А соединения свинец полностью заменили барием, т.е. катионом с высокой поляризацией.

Проектирование химических составов типа PFN проводилось под постоянным контролем их свойств на отдельных этапах технологического процесса, на основании кристаллохимических, структурных и др. критериев. Для оптимизации свойств керамики типа PFN были использованы дериватографические методы (DTA, TG), рентгеновские (XRD), мёссбауэровские, микроструктурные (SEM), рентгеновской спектроскопии с дисперсией энергии (EDS, EPMA), внутреннего трения (Q^{-1}), а также результаты диэлектрических, магнитных, пьезоэлектрических, магнитно-электрических исследований и исследований в области электропроводимости.

Redaktor: Barbara Todos-Burny
Aranżacja graficzna okładki: Małgorzata Pleśniar
Redaktor techniczny: Barbara Arenhövel
Korektor: Lidia Szumigała
Skład i łamanie: Edward Wilk

Copyright © 2012 by
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
Wszelkie prawa zastrzeżone

ISSN 0208-6336
ISBN 978-83-226-2052-6

Wydawca
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego
ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice
www.wydawnictwo.us.edu.pl
e-mail: wydawus@us.edu.pl

Wydanie I. Ark. druk. 9,25. Ark. wyd. 9,0.
Papier offset. kl. III, 90 g Cena 14 zł (+ VAT)

Druk i oprawa: PPHU TOTEM s.c.
M. Rejnowski, J. Zamiara
ul. Jacewska 89, 88-100 Inowrocław

Cena 14 zł
(+ VAT)

ISSN 0208-6336
ISBN 978-83-226-2052-6